

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. Februar 2002 (21.02.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/14460 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C11D 17/00

GEBERZAHN, Rainer [DE/DE]; Belmener Weg 21,
41515 Grevenbroich (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/09173

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. August 2001 (08.08.2001)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, BR, CA, CN, CZ,
DZ, HU, ID, IL, IN, JP, KR, MX, PL, RO, RU, SG, SI, SK,
UA, US, ZA.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10040724.2 17. August 2000 (17.08.2000) DE

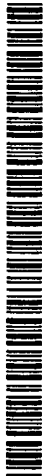
Veröffentlicht:
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT
AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf
(DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RIEBE, Hans-Jür-
gen [DE/DE]; Spreestrasse 40, 42697 Solingen (DE).



(54) Title: MECHANICALLY STABLE, LIQUID FORMULATION WASHING, RINSING OR CLEANING AGENT DOSES

(54) Bezeichnung: MECHANISCH STABILE, FLÜSSIG FORMULIERTE WASCHMITTEL-, SPÜLMITTEL- ODER REINI-
GUNGSMITTEL-PORTIONEN

WO 02/14460 A2

(57) Abstract: The invention relates to a washing, rinsing or cleaning agent dose comprising a fully or partially water-soluble coating in the form of a capsule, a ball or a bag. Said coating completely surrounds a liquid-based formulation of at least one washing, rinsing or cleaning active ingredient having a crushing resistance of > 1 N at 23 °C. The invention also relates to a method for producing one such washing, rinsing or cleaning agent dose, in addition to a method for washing, rinsing or cleaning using said washing, rinsing or cleaning agent dose.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion, umfassend eine ganz oder teilweise wasserlösliche Umhüllung in Kapselform, Kugelform oder in Form eines Beutels, die eine flüssig-basierte Formulierung wenigstens eines waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Materials vollständig umgibt, mit einem Stauchwiderstand > 1 N bei 23 °C. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung einer derartigen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion sowie ein Waschverfahren, Spülverfahren oder Reinigungsverfahren unter Einsatz der obigen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion.

**„Mechanisch stabile, flüssig formulierte Waschmittel-, Spülmittel- oder
Reinigungsmittel-Portionen“**

Die vorliegende Erfindung betrifft mechanisch stabile, flüssig formulierte Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen in Form von Formulierungen, die bei der Herstellung bzw. Abfüllung flüssig sind und deren Viskosität im Laufe der Zeit zunimmt, was dazu führt, daß mit einer Umhüllung versehene Formulierungen aufgrund ihres thixotropen bzw. pseudoplastischen Verhaltens mechanisch stabil sind.

Wasch- und Reinigungsmittel und Kosmetika mit erhöhter Viskosität werden in den letzten Jahren zunehmend angeboten. Produkte mit „gel“artiger Konsistenz finden beim Verbraucher starke Akzeptanz. Auf dem Gebiet der Flüssigwaschmittel weisen Gelprodukte mit erhöhter Viskosität den Vorteil auf, daß bei ihrer Herstellung weniger nichtwäßrige Lösungsmittel eingesetzt werden können. Weiter kann das resultierende Produkt gezielt auf Flecken auf der Wäsche aufgetragen werden, ohne dabei zu verlaufen. Üblicherweise werden dabei herkömmliche Flüssigwaschmittel auf Basis wäßriger Formulierungen durch den Einsatz von Verdickungsmitteln in höherviskose Produkte überführt. Beispiele solcher Verdickungsmittel sind Agar-Agar, Carrageen, Tragant, Gummi arabicum, Alginat, Pektine, Polyosen, Guar-Mehl, Johannisbrotbaumkernmehl, Stärke, Dextrine, Gelatine, Casein, Carboxymethylcellulose und Cellulose-ether, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose und dergleichen, Kernmehlether, Polyacryl- u. Polymethacryl-Verbindungen, Vinylpolymere, Polycarbonsäuren, Polyether, Polyimine, Polyamide, Polykieselsäuren, Tonminerale wie Montmorillonite, Zeolithe und Kieselsäuren. Der Einsatz dieser Verdickungsmittel zur Viskositätssteigerung in den unterschiedlichsten Flüssigkeiten ist seit lan-

gem Stand der Technik. Auch der Einsatz von Polymeren in Flüssigwaschmitteln ist lange bekannt.

Die Einarbeitung von Verdickungsmitteln wie beispielsweise der genannten Verdickungsmittel führt bei Flüssigwaschmitteln erst oberhalb bestimmter Tensidgehalte zu stabilen Gelen. Flüssigwaschmittel mit Tensidgehalten unter 35 Gew.-% zeigen nach einigen Tagen bereits Phasentrennung oder eine Agglomeratbildung, die sich in einem Undurchsichtigerwerden („Wolkenbildung“) der Formulierung bemerkbar macht. Zusätzlich sinkt bei solchen Produkten die Viskosität während der Lagerung zum Teil drastisch. Da eine Gelbildung üblicherweise erst bei Tensidgehalten über 35 Gew.-% gelingt, sind also hohe Tensidgehalte essentiell. Da höherviskose Flüssigwaschmittel zur Unterstreichung der ästhetischen Merkmale in der Regel in durchsichtigen Flaschen angeboten werden, ist es weiterhin erforderlich, daß die eingesetzten Verdickungsmittel gegen Licht stabil sind, da sonst ein radikalischer Zerfall der Polymere eintritt, der sich in einer Zerstörung der Produktfarbe und – ebenfalls - unerwünschter „Wolkenbildung“ äußert.

Flüssigwaschmittel mit Viskositäten zwischen 500 und 20.000 mPas, vorzugsweise von 2.000 bis 10.000 mPas, in denen lamellare Tensidtröpfchen in einer wäßrigen Elektrolytphase dispergiert sind, werden in der europäischen Patentanmeldung EP-A 691 399 (Colgate) beschrieben. Diese Mittel enthalten 10 bis 45 Gew.-% Tensid(e), mindestens einen Gerüststoff sowie 0,01 bis 5 Gew.-% eines Mercapto-endverschlossenen Polymers mit mittlerem Molekulargewicht zwischen 1.500 und 50.000 g/mol¹.

Der Einsatz von Borverbindungen in wäßrigen Flüssigwaschmitteln wird in der EP-A 381 262 (Unilever) beschrieben. Die beschriebenen Flüssigwaschmittel enthalten die Borverbindungen sowie ein Polyol als Enzymstabilisierungssystem für eine Mischung aus proteolytischen und lipolytischen Enzymen, wobei bevorzugte Stabilisierungssysteme aus einer Sorbitol/Borax-Mischung bestehen. Über Viskosität und Stabilität der Flüssigwaschmittel wird in dieser Schrift nichts ausgeführt.

Flüssige, wäßrige Waschmittelkonzentrate, die ihre Viskosität bei Verdünnung mit Wasser beibehalten oder erhöhen, werden in der EP-A 724 013 (Colgate) beschrieben. Erreicht wird dieser Effekt durch den Einsatz von zwei Tensiden mit unterschiedlicher Beständigkeit gegen Elektrolyte und die Zugabe eines gelösten Elektrolyten, wobei das Konzentrat

eine Viskosität von weniger als 2.500 mPas hat und bei Verdünnung mit Wasser seine micellare Struktur zugunsten der Ausbildung einer lamellaren Phase verliert.

Die internationale Patentanmeldung WO96/01305 (Unilever) beschreibt ein wäßriges Reinigungs- und Flüssigwaschmittel, das bei Verdünnung mit mindestens der zweifachen Menge Wasser eine Mikroemulsion ausbildet, die Teilchengrößen von 10 bis 100 nm aufweist. Das Mittel enthält 20 bis 70 Gew.-% Wasser, 15 bis 40 Gew.-% eines Tensidsystems, das mindestens ein Niotensid aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole und nicht mehr als 20 Gew.-% Anionen-, Kationen-, amphi- oder zwitterionische Tenside enthält, 5 bis 30 Gew.-% Lösungsmittel und 5 bis 20 Gew.-% wasserunlösliches Öl.

Keine der genannten Schriften befaßt sich mit dem Problem, portionierte, höherviskose Flüssigwaschmittel bereitzustellen, die eine stabile Viskosität garantieren, nicht zu einer Agglomeratbildung (sogenannte „Wolkenbildung“) oder Phasentrennung innerhalb einer Portion führen und keine Verringerung der Farbstabilität des Mittels bei Lichteinfluß aufweisen.

Wäßrige, hochviskose Flüssigwaschmittel in Bulk-Form mit Tensiden sowie weiteren üblichen Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln und einem Verdickungssystem aus Polyurethanen oder modifizierten Polyacrylaten, einer Borverbindung und einem oder mehreren Komplexbildnern, insbesondere niedermolekularen Hydroxycarbonsäuren, werden in der Druckschrift WO 99/28430 beschrieben. Portionierte Waschmittel, Spülmittel oder Reinigungsmittel mit thixotropem oder pseudoplastischem Fließverhalten der darin enthaltenen waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Komponenten sind diesem Stand der Technik nicht zu entnehmen.

Wäßrige, hochviskose Flüssigwaschmittel in Bulk-Form mit Tensiden sowie weiteren üblichen Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln und einem Verdickungssystem aus einem polymeren Verdickungsmittel oder Quellmittel, einer Borverbindung und einem oder mehreren Komplexbildnern, insbesondere niedermolekularen Hydroxycarbonsäuren, werden in der Druckschrift WO 99/27051 beschrieben. Portionierte Waschmittel, Spülmittel oder Reinigungsmittel mit thixotropem oder pseudoplastischem Fließverhalten der darin enthaltenen waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Komponenten sind diesem Stand der Technik nicht zu entnehmen.

Die Druckschriften WO 96/10072 und WO 96/10073 (Procter & Gamble) beschreiben Tensid-Zubereitungen zur Behandlung stark verschmutzter Wäsche in Form einer stabilen Suspension eines festen, im wesentlichen unlöslichen Teilchenmaterials aus einem anorganischen Peroxid-Bleichmittel und einem anionischen Tensid in einer nicht-wässrigen Flüssigphase aus einem Fettalkoholethoxylat als nicht-ionischem Tensid und einem wasserfreien organischen Lösungsmittel niedriger Polarität, sowie ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Tensid-Zubereitung unter Einmischen der festen Komponenten in eine stark bewegte Mischung der flüssigen Komponenten. Bei einem Wassergehalt der Suspension von < 5 Gew.-% sollen die Zubereitungen eine Viskosität von 300 bis 5.000 cps (Brookfield; # 5 Spindel bei 50 Upm) zeigen, ohne daß Angaben über nicht-newtonisches Verhalten der Zubereitungen gemacht werden.

Die Druckschrift EP-A 0 738 778 (Procter & Gamble) offenbart nicht-wässrige Flüssigwaschmittel-Zubereitungen in Form stabiler Suspensionen aus Feststoff-Teilchen von Bleichmitteln, Bleichaktivatoren, Alkalien, Buildern und Aniontensiden in nicht-wässrigen Mischungen anionischer (Alkalimetall- oder Alkanolamin-Alkylpolyalkoxylate) und nicht-ionischer (Polyhydroxyfettsäureamide) Tenside und organischer Verdünnungsmittel (Alkoholalkoxylate und wenig polare organische Lösungsmittel). Die Druckschrift WO 97/00938 (Procter & Gamble) beschreibt nicht-wässrige Flüssigwaschmittel-Zubereitungen in Form von stabilen Dispersionen aus Bleichmittel (z. B. Peroxy-Bleichmittel) und gegebenenfalls Bleichaktivator und organischen Buildern in nicht-wässrigen Mischungen aus Alkalimetallsalzen von Alkylbenzolsulfonaten, Fettalkoholethoxylaten und nicht-polaren organischen Lösungsmitteln. Bei einem Wassergehalt der Suspension von < 5 Gew.-% sollen die Zubereitungen eine Viskosität von 300 bis 5.000 cps (Brookfield; # 5 Spindel bei 50 Upm) zeigen, ohne daß Angaben über nicht-newtonisches Verhalten der Zubereitungen gemacht werden.

Die Druckschriften WO 97/00936 und WO 97/00937 (Procter & Gamble) beschreiben nicht-wässrige (< 5 Gew.-% Wasser) Tensid-Zubereitungen in Form von Flüssigkeiten, Gelen oder Pasten, die anionische und/oder nicht-ionische Tenside, nicht-wässrige organische Verdünnungsmittel (z. B. Fettalkoholalkoxylate oder unpolare organische Lösungsmittel) und Tonverschmutzungen entfernende Polymere (z. B. alkoxylierte kat-ionische Diamine oder Polyamine (WO 97/00936) bzw. Bleichmittel und Salze divalenter Metalle als Bleichaktivator (WO 97/00937)). Hinsichtlich der Konsistenz vergleichbare Tensid-Zubereitungen mit Alkalien, organischen Buildern etc. in flüssigen Mischungen aus anio-

nischen und nicht-ionischen Tensiden und nicht-wäßrigen organischen Verdünnungsmitteln sind in der Druckschrift WO 97/02336 (Procter & Gamble) beschrieben. Veränderungen der Viskosität der Zubereitungen in Abhängigkeit von aufgetragenen Scherkräften sind keinem der genannten Dokumente zu entnehmen.

Die Druckschriften WO 98/00507 bis WO 98/00512 und WO 98/00514 bis WO 98/00517 (Procter & Gamble) beschreiben verschiedene nicht-wäßrige (< 5 Gew.-% Wasser) Flüssigwaschmittel, in denen feste Komponenten (Bleichmittel, Bleichmittel-Vorläufer, Bleichaktivatoren, Enzyme) in wasserfreien, mindestens ein Tensid und nicht-wäßrige Verdünnungs- bzw. Lösungsmittel enthaltenden Mischungen dispergiert bzw. suspendiert sind. Das Viskositätsverhalten derartiger Zubereitungen wird in keiner der genannten Druckschriften angesprochen.

Zubereitungen der vorgenannten Art wurden dem Verbraucher üblicherweise in größere Flüssigkeitsmengen umfassenden Gebinden wie beispielsweise Kunststoff-Flaschen an die Hand gegeben. Die Dosierung erfolgte dann je nach Bedarf (Verschmutzungsgrad des Wasch-, Spül- oder Reinigungsguts, Menge an Wasch-, Spül- oder Reinigungsgut) oder nach Erfahrung in jedem Einzelfall mit geeigneten Vorrichtungen zum Abmessen von Flüssigkeitsmengen.

Wasserfreie Alkoholethersulfate (Isopropanolammoniumethersulfate) als Bestandteile hochkonzentrierter Wasch- und Reinigungsmittel-Systeme werden in dem Artikel „U. Schoenkaes et al.; Water-free Alcohol Ether Sulfates – New high-active Surfactants for Superconcentrated Detergent Formulations“ offenbart. Derartige Systeme werden als ausgezeichnet waschaktiv beschrieben und eignen sich zur stabilen Einarbeitung von Bleichmitteln und anderen gegenüber Wasser empfindlichen Waschmittel, Spülmittel- und Reinigungsmittel-Komponenten.

Es wird auch beschrieben, daß derartige Formulierungen in wasserlösliche Gelatine-Kapseln oder Folienbeutel eingearbeitet werden können und so dem Wasch-, Spül- bzw. Reinigungsgut als fertig vordosierte Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion zugegeben werden können.

Neben den Nachteilen einer möglichen chemischen oder physikalischen Instabilität der die jeweilige Portion ausmachenden Bestandteile hatten die in der genannten Druckschrift

beschriebenen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen in Kapsel-, Kugel- oder Folienbeutel-Form jedoch auch noch den Nachteil einer mechanischen Instabilität: In größeren Gebinden verpackte Kapseln, Kugeln oder Folienbeutel mit flüssigem Inhalt unterlagen immer der Gefahr, aufgrund von Stoßeinwirkung oder durch das Gewicht benachbarter Portionen zu bersten und dann ihren flüssigen Inhalt in die Verpackung abzulassen. Auch wurde als nachteilig empfunden, daß einzelne Portionen, die entweder aus Unachtsamkeit fallengelassen wurden oder – wenn in Kugelform – durch Davonrollen außer Kontrolle gerieten oder die – beispielsweise von Kindern – mechanisch beschädigt wurden, ihren flüssigen Inhalt bereits bei der kleinsten Beschädigung in die Umgebung abgaben. Dies war natürlich unerwünscht, und die mangelhafte Bestfestigkeit ist für viele Verbraucher ein Grund, diese neue Form von Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen abzulehnen.

Überraschend wurde nun gefunden, daß diesen Nachteilen abgeholfen werden kann, indem man Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen auf Basis flüssiger Formulierungen waschaktiver, spülaktiver oder reinigungsaktiver Komponenten bereitstellt, wobei die Formulierungen eine hohe Viskosität aufweisen. Besonders vorteilhafte Waschmittel-, Spülmittel- bzw. Reinigungsmittel-Portionen ergeben sich erfindungsgemäß in den Fällen, in denen die flüssigen Formulierungen bei der Verarbeitung, beispielsweise beim Herstellen aus ihren waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Komponenten, beim Rühren, beim Umpumpen und beim Befüllen der für die Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen vorgesehenen Umhüllungen (Kapseln, Kugeln, Beutel) eine geringe, nach Nachlassen der mechanischen Einwirkung jedoch eine hohe Viskosität aufweisen. Ein thixotropes oder pseudoplastisches – in jedem Fall nicht-newtonisches – Verhalten der flüssigen Formulierungen waschaktiver, spülaktiver bzw. reinigungsaktiver Komponenten führt unerwartet zu Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen mit deutlich verbesserten Gebrauchseigenschaften.

Die Erfindung betrifft daher eine Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion, umfassend eine ganz oder teilweise wasserlösliche Umhüllung in Kapselform, die eine flüssig-basierte Formulierung wenigstens eines waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Materials vollständig umgibt, mit einem Stauchwiderstand $> 1,0 \text{ N}$ bei 23°C .

In einer alternativen Ausführungsform betrifft die Erfindung eine Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion, umfassend eine ganz oder teilweise wasserlösliche Um-

hüllung in Kugelform, die eine flüssig-basierte Formulierung wenigstens eines waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Materials vollständig umgibt, mit einem Stauchwiderstand > 1 N bei 23 °C.

In einer weiteren alternativen Ausführungsform betrifft die Erfindung eine Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion, umfassend eine ganz oder teilweise wasserlösliche Umhüllung in Form eines Beutels, die eine flüssig-basierte Formulierung wenigstens eines waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Materials vollständig umgibt, mit einem Stauchwiderstand > 1 N bei 23 °C.

Weiter betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion, die eine ganz oder teilweise wasserlösliche Umhüllung in Kapselform, in Kugelform oder in Form eines Beutels umfaßt, die ihrerseits eine flüssig-basierte Formulierung wenigstens eines waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Materials vollständig umgibt, umfassend die Schritte, daß man

- (a) wenigstens eine flüssige Komponente der flüssig-basierten Formulierung wenigstens eines waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Materials vorlegt und diese unter Aufbringen einer bestimmten Scherkraft bewegt;
- (b) gegebenenfalls eine oder mehrere weitere flüssige Komponente(n) der flüssig-basierten Formulierung zusetzt;
- (c) in die so hergestellte flüssige Phase gegebenenfalls eine oder mehrere feste Komponente(n) der flüssig-basierten Formulierung einarbeitet und gegebenenfalls anschließend eine oder mehrere weitere feste und/oder flüssige Komponente(n) zusetzt und dabei eine bestimmte Scherkraft beibehält; und
- (d) gegebenenfalls die nach Schritt (c) hergestellte flüssige Mischung sofort in die Umhüllung einbringt und diese um die flüssig-basierte Formulierung verschließt.

Die Erfindung betrifft auch ein Waschverfahren, ein Spülverfahren und ein Reinigungsverfahren unter Verwendung der nachfolgend näher beschriebenen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen.

Unter dem Begriff „Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion“ wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine für einen in einer wäßrigen Phase stattfindenden Wasch-, Spül- oder Reinigungsvorgang ausreichende Menge eines Waschmittels, Spülmittels oder Reinigungsmittels verstanden. Dies kann beispielsweise ein maschineller Wasch-, Spül- oder Reinigungsvorgang sein, wie er mit handelsüblichen Waschmaschinen oder Geschirrspülmaschinen oder Reinigungsmaschinen durchgeführt wird. Erfindungsgemäß wird unter diesem Begriff jedoch auch ein (beispielsweise im Handwaschbecken oder in einer Schüssel durchgeführter) Handwasch-Gang oder von Hand durchgeführter Geschirrspülgang oder ein mittels einer Reinigungsflotte in einem Gefäß wie in einem Eimer durchgeführter Reinigungsgang oder ein sonstiger Vorgang des Waschens, Spülens oder Reinigens verstanden. Erfindungsgemäß bevorzugt werden die Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen bei maschinellen Wasch-, Spül- oder Reinigungsvorgängen eingesetzt.

Unter dem Begriff „Waschmittel-Teilportion“ oder „Spülmittel-Teilportion“ oder „Reinigungsmittel-Teilportion“ wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Teilmenge einer Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion verstanden, die in einer von anderen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Teilportionen getrennten Phase in räumlicher Verbindung mit anderen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Teilportionen derselben Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion vorliegt und durch geeignete Maßnahmen so zubereitet ist, daß sie getrennt von anderen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Teilportionen derselben Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion in die Flotte gegeben und gegebenenfalls in ihr gelöst bzw. suspendiert werden kann. Dabei kann eine Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Teilportion die gleichen Inhaltsstoffe wie eine andere Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Teilportion derselben Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion enthalten; bevorzugt enthalten jedoch zwei Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Teilportionen derselben Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion unterschiedliche Inhaltsstoffe, insbesondere unterschiedliche waschaktive, spülaktive oder reinigungsaktive Zubereitungen.

Erfindungsgemäß enthalten die Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen abgemessene Mengen wenigstens einer waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Zubereitung, üblicherweise abgemessene Mengen mehrerer waschaktiver, spülaktiver oder reinigungsaktiver Zubereitungen. Dabei ist es möglich, daß die Portionen nur

waschaktive, spülaktive oder reinigungsaktive Zubereitungen einer bestimmten Zusammensetzung enthalten. Gemäß der Erfindung bevorzugt ist es jedoch, daß mehrere, üblicherweise mindestens zwei, waschaktive, spülaktive oder reinigungsaktive Zubereitungen unterschiedlicher Zusammensetzung in den Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen enthalten sind. Die Zusammensetzung kann dabei hinsichtlich der Konzentration der einzelnen Komponenten der waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Zubereitung (quantitativ) und/oder hinsichtlich der Art der einzelnen Komponenten der waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Zubereitung (qualitativ) unterschiedlich sein. Besonders bevorzugt ist, daß die Komponenten hinsichtlich Art und Konzentration an die Aufgaben angepaßt sind, die die Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Teilportionen im Wasch-, Spül- oder Reinigungsvorgang zu erfüllen haben.

Unter dem Begriff „waschaktive Zubereitung“ bzw. „spülaktive Zubereitung“ oder „reinigungsaktive Zubereitung“ (oder „waschaktives etc. Material“ oder „waschaktive etc. Komponente“) werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Zubereitungen, Materialien oder Komponenten aller denkbaren, im Zusammenhang mit einem Wasch-, Spül- oder Reinigungsvorgang relevanten Substanzen verstanden. Dies sind in erster Linie die eigentlichen Waschmittel, Spülmittel oder Reinigungsmittel mit ihren im weiteren Verlauf der Beschreibung näher erläuterten Einzelkomponenten. Darunter fallen Aktivstoffe wie Tenside (anionische, nicht-ionische, kationische und amphotere Tenside), Buildersubstanzen (anorganische und organische Buildersubstanzen), Bleichmittel (wie beispielsweise Peroxo-Bleichmittel und Chlor-Bleichmittel), Bleichaktivatoren, Bleichstabilisatoren, Bleichkatalysatoren, Enzyme, spezielle Polymere (beispielsweise solche mit Cobuilder-Eigenschaften), Vergrauungsinhibitoren, Farbstoffe und Duftstoffe (Parfums), ohne daß der Begriff auf diese Substanzgruppen beschränkt ist.

Bestandteile derartiger „waschaktiver Zubereitungen (Materialien, Komponenten)“, „spülaktiver Zubereitungen (Materialien, Komponenten)“ oder „reinigungsaktiver Zubereitungen (Materialien, Komponenten)“ können jedoch auch Waschlösungsmittel, Spülhilfsmittel und Reinigungshilfsmittel sein. Beispiele für diese sind optische Aufheller, UV-Schutzsubstanzen, sog. Soil Repellents, also Polymere, die einer Wiederanschmutzung von Fasern oder harten Oberflächen entgegenwirken, sowie Silberschutzmittel. Auch Wäsche-Behandlungsmittel wie Weichspüler bzw. Geschirrspülmittel-Zusätze wie Klarspüler werden erfindungsgemäß als waschaktive bzw. spülaktive Zubereitungen betrachtet.

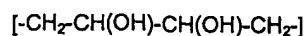
Die Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion gemäß der Erfindung umfaßt eine ganz oder teilweise in Wasser lösliche Umhüllung. Die Form der Umhüllung ist erfindungsgemäß nicht auf bestimmte Formen beschränkt. Grundsätzlich kommen alle archimedischen und platonischen Körper, also dreidimensionale Formkörper, als Formen der Umhüllung infrage. Beispiele für die Form der Umhüllung sind Kapseln, Würfel, Kugeln, eiförmige Formkörper, Quader, Kegel, Stäbe oder Beutel. Auch Hohlkörper mit einem oder mehreren Kompartimenten, wie sie in der parallel anhängigen Patentanmeldung Nr. DE 100 33 827.5 mit dem Titel „Kompartiment-Hohlkörper“ beschrieben sind, sind als Umhüllung für die waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Materialien geeignet. In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung haben die Umhüllungen die Form von Kapseln, wie sie beispielsweise auch in der Pharmazie zur Verabreichung von Arzneimitteln verwendet werden, von Kugeln oder von Beuteln. Letztere sind vorzugsweise an zumindest einer Seite verschweißt oder verklebt, wobei als Kleber in besonders bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung ein Kleber verwendet wird, der wasserlöslich ist.

Als Materialien für die ganz oder teilweise wasserlösliche Umhüllung kommen grundsätzlich alle Materialien infrage, die sich unter den gegebenen Bedingungen eines Waschvorgangs, Spülvorgangs oder Reinigungsvorgangs (Temperatur, pH-Wert, Konzentration an waschaktiven Komponenten) in wäßriger Phase vollständig oder teilweise lösen können. Die Polymer-Materialien können besonders bevorzugt den Gruppen (gegebenenfalls teilweise acetalisierter) Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine, Cellulose und deren Derivate, Stärke und deren Derivate, insbesondere modifizierte Stärken, und Mischungen (Polymerblends, Verbünde, Koextrudate etc.) der genannten Materialien zugehören. Besonders bevorzugt sind Gelatine und Polyvinylalkohole sowie die genannten beiden Materialien jeweils im Verbund mit Stärke oder modifizierter Stärke. Es kommen auch anorganische Salze und Mischungen daraus als Materialien für die zumindest teilweise wasserlösliche Umhüllung infrage.

Polyvinylalkohole (abgekürzt PVAL) sind Polymere der allgemeinen Struktur



die in geringen Mengen auch Struktureinheiten des Typs



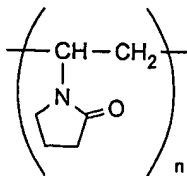
enthalten. Da das entsprechend Monomer (Vinylalkohol) in freier Form nicht beständig ist, werden Polyvinylalkohole über polymeranaloge Reaktionen durch Hydrolyse, technisch insbesondere durch alkalisch katalysierte Umesterung von Polyvinylacetaten mit Alkoholen, vorzugsweise mit Methanol, erhalten. Durch diese technischen Verfahren sind auch PVAL zugänglich, die einen vorbestimmten Restanteil an Acetat-Gruppen enthalten.

Handelsübliche PVAL (z.B. Mowiol®-Typen der Firma Hoechst) kommen als weißgelbliche Pulver oder Granulate mit Polymerisationsgraden im Bereich von ca. 500 bis 2500 (entsprechend Molmassen von ca. 20.000 bis 100.000 g/mol) in den Handel und haben unterschiedliche Hydrolysegrade von beispielsweise 98 bis 99 bzw. 87 bis 89 Mol-%. Sie sind also teilverseifte Polyvinylacetate mit einem Restgehalt an Acetyl-Gruppen von beispielsweise ca. 1 bis 2 bzw. 11 bis 13 Mol-%.

Die Wasserlöslichkeit von PVAL kann man durch Nachbehandlung mit Aldehyden (Acetalisierung), durch Komplexierung mit Ni- oder Cu-Salzen oder durch Behandlung mit Dichromaten, Borsäure, Borax verringern und so gezielt auf gewünschte Werte einstellen. Folien aus PVAL sind weitgehend undurchdringlich für Gase wie Sauerstoff, Stickstoff, Helium, Wasserstoff, Kohlendioxid, lassen jedoch Wasserdampf hindurchtreten.

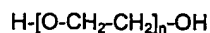
Beispiele geeigneter wasserlöslicher PVAL-Folien sind die unter Bezeichnung „SOLUBLON®“ von der Firma Syntana Handelsgesellschaft E. Harke GmbH & Co. erhältlichen PVAL-Folien. Deren Löslichkeit in Wasser läßt sich Grad-genau einstellen, und es sind Folien dieser Produktreihe erhältlich, die in allen für die Anwendung relevanten Temperaturbereichen in wäßriger Phase löslich sind.

Polyvinylpyrrolidone, kurz als PVP bezeichnet, lassen sich durch die folgende allgemeine Formel beschreiben:



PVP werden durch radikalische Polymerisation von 1-Vinylpyrrolidon hergestellt. Handelsübliche PVP haben Molmassen im Bereich von ca. 2.500 bis 750.000 g/mol und werden als weiße, hygroskopische Pulver oder als wäßrige Lösungen angeboten.

Polyethylenoxide, kurz PEOX, sind Polyalkylenglykole der allgemeinen Formel



die technisch durch basisch katalysierte Polyaddition von Ethylenoxid (Oxiran) in meist geringe Mengen Wasser enthaltenden Systemen mit Ethylenglykol als Startmolekül hergestellt werden. Sie haben Molmassen im Bereich von ca. 200 bis 5.000.000 g/mol, entsprechend Polymerisationsgraden n von ca. 5 bis >100.000. Polyethylenoxide besitzen eine äußerst niedrige Konzentration an reaktiven Hydroxy-Endgruppen und zeigen nur noch schwache Glykol-Eigenschaften.

Gelatine ist ein Polypeptid (Molmasse: ca. 15.000 bis >250.000 g/mol), das vornehmlich durch Hydrolyse des in Haut und Knochen von Tieren enthaltenen Kollagens unter sauren oder alkalischen Bedingungen gewonnen wird. Die Aminosäuren-Zusammensetzung der Gelatine entspricht weitgehend der des Kollagens, aus dem sie gewonnen wurde, und variiert in Abhängigkeit von dessen Provenienz. Die Verwendung von Gelatine als wasserlösliches Hüllmaterial ist insbesondere in der Pharmazie in Form von Hart- oder Weichgelatine kapseln äußerst weit verbreitet. In Form von Folien findet Gelatine wegen ihres im Vergleich zu den vorstehend genannten Polymeren hohen Preises nur geringe Verwendung.

Bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Waschmittel-, Spülmittel- und Reinigungsmittel-Portionen, deren Verpackung aus zumindest zum Teil wasserlöslicher Folie aus mindestens einem Polymer aus der Gruppe Stärke und Stärkederivate, Cellulose und Cellulosederivate, insbesondere Methylcellulose und Mischungen hieraus besteht.

Stärke ist ein Homoglykan, wobei die Glucose-Einheiten α -glykosidisch verknüpft sind. Stärke ist aus zwei Komponenten unterschiedlichen Molekulargewichts aufgebaut: aus ca. 20 bis 30% geradkettiger Amylose (MG. ca. 50.000 bis 150.000) und 70 bis 80% verzweigt-kettigem Amylopektin (MG. ca. 300.000 bis 2.000.000). Daneben sind noch geringe

Mengen Lipide, Phosphorsäure und Kationen enthalten. Während die Amylose infolge der Bindung in 1,4-Stellung lange, schraubenförmige, verschlungene Ketten mit etwa 300 bis 1.200 Glucose-Molekülen bildet, verzweigt sich die Kette beim Amylopektin nach durchschnittlich 25 Glucose-Bausteinen durch 1,6-Bindung zu einem astähnlichen Gebilde mit etwa 1.500 bis 12.000 Molekülen Glucose. Neben reiner Stärke sind zur Herstellung wasserlöslicher Umhüllungen der Waschmittel-, Spölmittel- und Reinigungsmittel-Portionen im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Stärke-Derivate geeignet, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Stärke erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Stärken umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Stärken, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Stärke-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Stärke-Derivate fallen beispielsweise Alkalistärken, Carboxymethylstärke (CMS), Stärkeester und -ether sowie Aminostärken.

Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$ auf und stellt formal betrachtet ein β -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5.000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen.

Bevorzugte Umhüllungen aus zumindest partiell wasserlöslicher Folie bestehen aus einem Polymer mit einer Molmasse zwischen 5.000 und 500.000 g/Mol, vorzugsweise zwischen 7.500 und 250.000 g/Mol und insbesondere zwischen 10.000 und 100.000 g/Mol. Die wasserlösliche Folie, die die Umhüllung bildet, weist vorzugsweise eine Dicke von 1 bis 300 μ m, vorzugsweise von 2 bis 200 μ m, besonders bevorzugt von 5 bis 150 μ m und insbesondere von 10 bis 100 μ m, auf.

Diese wasserlöslichen Folien können nach verschiedenen Herstellverfahren hergestellt werden. Hier sind prinzipiell Blas-, Kalandrier- und Gießverfahren zu nennen. Bei einem bevorzugten Verfahren werden die Folien dabei ausgehend von einer Schmelze mit Luft über einen Blasdorn zu einem Schlauch geblasen. Bei dem Kalandrierverfahren, das ebenfalls zu den bevorzugten Herstellverfahren gehört, werden die durch geeignete Zusätze plastifizierten Rohstoffe zur Ausformung der Folien verdüst. Hier kann es insbesondere erforderlich sein, an die Verdüstungen eine Trocknung anzuschließen. Bei dem Gießverfahren, das ebenfalls zu den bevorzugten Herstellverfahren gehört, wird eine wäßrige Polymerzubereitung auf eine beheizbare Trockenwalze gegeben, nach dem Verdampfen des Wassers wird optional gekühlt und die Folie als Film abgezogen. Gegebenenfalls wird dieser Film vor oder während des Abziehens zusätzlich abgepulvert.

Als Materialien für die Umhüllung der erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion kommen auch organische und/oder anorganische Salze infrage. Beispiele hierfür sind Salze, die sich zu einer Umhüllung ausbilden lassen, beispielsweise durch Kristallisation, Verpressen, Verdichten oder andere geeignete Verfahren, und die sich unter den Bedingungen des Wasch-, Spül- oder Reinigungsvorgangs in ausreichender Zeit in Wasser oder wäßriger Flotte lösen. Idealerweise werden in besonders bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung solche Salze verwendet, die in einem Wasch-, Spül- oder Reinigungsvorgang auch weitere Funktionen übernehmen können.

Erfindungsgemäß bevorzugt ist eine Ausführungsform, gemäß der die Umhüllung als ganzes wasserlöslich ist, d. h. sich bei bestimmungsgemäßem Gebrauch beim Waschen, Spülen oder Reinigen, beispielsweise beim maschinellen Waschen, Spülen oder Reinigen, vollständig auflöst, wenn die für das Lösen vorgesehenen Bedingungen erreicht sind. Besonders bevorzugt als ganz wasserlösliche Umhüllungen sind z. B. Kapseln aus Gelatine, mit Vorteil aus Weichgelatine, oder Beutel aus (gegebenenfalls teilweise acetalisiertem) PVAL oder Kugeln aus Gelatine oder (gegebenenfalls teilweise acetalisiertem) PVAL oder aus einem oder mehreren organischen und/oder anorganischen Salzen, vorzugsweise Kugeln aus Weichgelatine. Wesentlicher Vorteil dieser Ausführungsform ist, daß sich die Umhüllung innerhalb einer praktisch relevant kurzen Zeit – als nicht begrenzendes Beispiel lassen sich wenige Sekunden bis 5 min - unter genau definierten Bedingungen in der Waschflotte, Spülflotte oder Reinigungsflotte zumindest partiell löst und damit ent-

sprechend den Anforderungen den umhüllten Inhalt, d. h. das waschaktive, spülaktive oder reinigungsaktive Material oder mehrere Materialien, in die Flotte einbringt.

In einer anderen, ebenfalls aufgrund vorteilhafter Eigenschaften bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfaßt die wasserlösliche Umhüllung weniger gut oder gar nicht wasserlösliche oder erst bei höherer Temperatur wasserlösliche Bereiche und gut wasserlösliche oder bei niedriger Temperatur wasserlösliche Bereiche. Mit anderen Worten: Die Umhüllung besteht nicht aus einem einheitlichen, in allen Bereichen die gleiche Wasserlöslichkeit aufweisenden Material, sondern aus Materialien unterschiedlicher Wasserlöslichkeit. Dabei sind Bereiche guter Wasserlöslichkeit einerseits zu unterscheiden von Bereichen mit weniger guter Wasserlöslichkeit, mit schlechter oder gar fehlender Wasserlöslichkeit oder von Bereichen, in denen die Wasserlöslichkeit erst bei höherer Temperatur oder erst bei einem anderen pH-Wert oder erst bei einer geänderten Elektrolytkonzentration den gewünschten Wert erreicht, andererseits. Dies kann dazu führen, daß sich bei bestimmungsgemäßem Gebrauch unter einstellbaren Bedingungen bestimmte Bereiche der Umhüllung lösen, während andere Bereiche intakt bleiben. So bildet sich eine mit Poren oder Löchern versehene Umhüllung, in die Wasser und/oder Flotte eindringen, waschaktive, spülaktive oder reinigungsaktive Inhaltsstoffe lösen und aus der Umhüllung ausschleusen kann. In gleicher Weise können auch Umhüllungssysteme in Form von Mehrkammer-Beuteln oder in Form von ineinander angeordneten Hohlkörpern (z. B. Kugeln: „Zwiebelsystem“) vorgesehen werden. So lassen sich Systeme mit kontrollierter Freisetzung der waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Inhaltsstoffe herstellen.

Zur Ausbildung derartiger Systeme unterliegt die Erfindung keinen Beschränkungen. So können Umhüllungen vorgesehen werden, in denen ein einheitliches Polymer-Material kleine Bereiche eingearbeiteter Verbindungen (beispielsweise von Salzen) umfaßt, die schneller wasserlöslich sind als das Polymer-Material. Andererseits können auch mehrere Polymer-Materialien mit unterschiedlicher Wasserlöslichkeit gemischt werden (Polymer-Blend), so daß das schneller lösliche Polymer-Material unter definierten Bedingungen durch Wasser oder die Flotte schneller desintegriert wird als das langsamer lösliche.

Es entspricht einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, daß die weniger gut wasserlöslichen Bereiche oder gar nicht wasserlöslichen Bereiche oder erst bei höherer Temperatur wasserlöslichen Bereiche der Umhüllung Bereiche aus einem Material sind, das chemisch im wesentlichen demjenigen der gut wasserlöslichen Bereiche

oder bei niedrigerer Temperatur wasserlöslichen Bereiche entspricht, jedoch eine höhere Schichtdicke aufweist und/oder einen geänderten Polymerisationsgrad desselben Polymers aufweist und/oder einen höheren Vernetzungsgrad derselben Polymerstruktur aufweist und/oder einen höheren Acetalisierungsgrad (bei PVAL) aufweist und/oder einen Gehalt an wasserunlöslichen Salzkomponenten aufweist und/oder einen Gehalt an einem wasserunlöslichen Polymeren aufweist. Selbst unter Berücksichtigung der Tatsache, daß sich die Umhüllung nicht vollständig löst, können so Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen gemäß der Erfindung bereitgestellt werden, die vorteilhafte Eigenschaften bei der Freisetzung der waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Komponenten in die jeweilige Flotte aufweisen.

Eine weitere, aufgrund der vorteilhaften Eigenschaften ebenfalls bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sieht Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen vor, in denen die ganz oder teilweise wasserlösliche Umhüllung eine oder mehrere waschaktive, spülaktive oder reinigungsaktive Komponenten eingearbeitet enthält, insbesondere solche Komponenten, die in Waschmitteln, Spülmitteln oder Reinigungsmitteln nur in geringen Mengen zugegen sind. Als derartige Komponenten kommen beispielsweise Bleichmittel oder zumindest Teilmengen davon, Bleichaktivatoren, Enzyme, Farbstoffe, Duftstoffe, optische Aufheller und/oder Soil Repellents infrage, jedoch auch andere Komponenten der Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen.

Die ganz oder teilweise wasserlösliche Umhüllung der erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen umgibt erfindungsgemäß vollständig eine flüssig-basierte Formulierung wenigstens eines waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Materials. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter dem Begriff „flüssig-basiert“ verstanden, daß die Formulierung eines waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Materials oder mehrerer waschaktiver, spülaktiver oder reinigungsaktiver Materialien zumindest bei der Herstellung eine auf der Basis flüssiger Komponenten hergestellte Formulierung ist, wie sie nachfolgend im Detail erläutert werden, auch wenn diese Formulierung in größerer Menge feste Komponenten (suspendiert oder dispergiert) enthält und/oder nach der Herstellung in Abwesenheit von Scherkräften eine Viskositätszunahme erfährt, beispielsweise um mindestens 10 %, bevorzugt um mindestens 50 %, weiter bevorzugt um mindestens 100 %, so daß sie nicht mehr als „flüssig“ im engeren Sinn bezeichnet werden kann.

Von den Umhüllungen vollständig umgebene flüssig-basierte Formulierungen der erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen können entweder wasserarme Formulierungen oder im wesentlichen wasserfreie Formulierungen sein. Wasserarme Formulierungen umfassen Wasser als eine essentielle Komponente in einer Menge von beispielsweise ≤ 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht aller Komponenten der Formulierung. Andererseits umfassen nicht-wäßrige bzw. im wesentlichen wasserfreie Formulierungen Wasser nur in geringen Mengen, bevorzugt in Mengen < 5 Gew.-%, weiter bevorzugt in Mengen von 1 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht aller Komponenten der Formulierung, wobei nicht-wäßrige bzw. im wesentlichen wasserfreie Formulierungen besonders bevorzugt sind.

Bei den wasserarmen wie bei den wasserfreien Systemen enthalten die Formulierungen Tensid(e), wobei anionische, nichtionische, kationische und/oder amphotere Tenside eingesetzt werden. Bevorzugt sind aus anwendungstechnischer Sicht Mischungen aus anionischen und nichtionischen Tensiden, wobei der Anteil der nichtionischen Tenside größer sein sollte als der Anteil an anionischen Tensiden. Der Gesamt-Tensidgehalt der Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen liegt vorzugsweise oberhalb von 30 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Flüssigwaschmittel.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol und durchschnittlich 2 bis 8 Mol EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C_{12-14} -Alkohole mit 3 EO, 4 EO oder 7 EO, C_{9-11} -Alkohole mit 7 EO, C_{13-15} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C_{12-18} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C_{12-14} -Alkohol mit 3 EO und C_{12-18} -Alkohol mit 7 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingegengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt wer-

den. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO. Auch nichtionische Tenside, die EO- und PO-Gruppen zusammen im Molekül enthalten, sind erfindungsgemäß einsetzbar. Hierbei können Blockcopolymere mit EO-PO-Blockeinheiten bzw. PO-EO-Blockeinheiten eingesetzt werden, aber auch EO-PO-EO-Copolymere bzw. PO-EO-PO-Copolymere. Selbstverständlich sind auch gemischt alkoxylierte Niotenside einsetzbar, in denen EO- und PO-Einheiten nicht blockweise sondern statistisch verteilt sind. Solche Produkte sind durch gleichzeitige Einwirkung von Ethylen- und Propylenoxid auf Fettalkohole erhältlich.

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$ eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO 90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

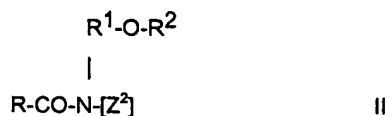
Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel I,



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^1 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und $[\text{Z}^1]$ für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel II,



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R^1 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylenrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R^2 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C_{1-4} -Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind, und $[\text{Z}^2]$ für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

$[\text{Z}^2]$ wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung WO 95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Der Gehalt bevorzugter Formulierungen an nichtionischen Tensiden beträgt 5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% und insbesondere 15 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C_8 - C_{13} -Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C_{12} - C_{18} -Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C_{12} - C_{18} -Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

Weitere geeignete Anionentenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C_{12} - C_{18} -Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C_{10} - C_{20} -Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C_{12} - C_{18} -Alkylsulfate und C_{12} - C_{15} -Alkylsulfate sowie C_{14} - C_{15} -Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden

und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇₋₂₁-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉₋₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂₋₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈₋₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe oben). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengerter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte und ungesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern-, Olivenöl- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie beispielsweise Mono-, Di- oder Triethanolamin, Monoisopropanolamin oder Triisopropanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Ammoniumsalze, insbesondere ihrer Ammoniumsalze mit mindestens einem langkettigen Alkylrest oder Alkanolamin-Rest am Ammonium-Stickstoff, vor.

Der Gehalt bevorzugter Waschmittel-, Spülmittel- bzw. Reinigungsmittel-Portionen an anionischen Tensiden beträgt 5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% und insbesondere 15 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Portion.

Zusätzlich zu dem einen oder den mehreren Tensid(en) können die erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen – gleichgültig ob wasserhaltig oder wasserarm bzw. im wesentlichen wasserfrei – weitere Inhaltsstoffe enthalten, die die anwendungstechnischen und/oder ästhetischen Eigenschaften des Mittels weiter verbessern. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung enthalten bevorzugte Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen zusätzlich zu dem/den Tensid(en) einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Gerüststoffe, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Elektrolyte, nichtwässrigen Lösungsmittel, pH-Stellmittel, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Hydrotrope, Schauminhibitoren, Siliconöle, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Einlaufverhinderer, Knitterschutzmittel, Farbübertragungsinhibitoren, antimikrobiellen Wirkstoffe, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Korrosionsinhibitoren, Antistatika, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Quell- und Schiebefestmittel sowie UV-Absorber.

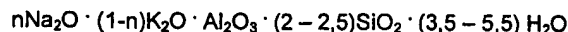
Als Gerüststoffe, die in den erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen enthalten sein können, sind insbesondere Silicate, Aluminiumsilicate (insbesondere Zeolithe), Carbonate, Salze organischer Di- und Polycarbonsäuren sowie Mischungen dieser Stoffe zu nennen.

Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilicate besitzen die allgemeine Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilicate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A 0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilicate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilicate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt, wobei β -Natriumdisilicat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO-A 91/08171 beschrieben ist.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilicate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löse-

verzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilicaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/ Verdichtung oder durch Über Trocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silicate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Bulldereigenschaften führen, wenn die Silicatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silicate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE-A- 44 00 024 beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silicate, compoundierte amorphe Silicate und über trocknete röntgenamorphe Silicate.

Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP® (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX® vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, daß der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C₁₂-C₁₈-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen, C₁₂-C₁₄-Fettalkoholen mit 4 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierten

Isotridecanolen. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Builder-substanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Tripolyphosphate.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H₂O₂ liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-Tetrahydrat und das Natriumperborat-Monohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H₂O₂ liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdecandisäure.

Um beim Waschen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Waschmittel-Portionen eingearbeitet werden. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran, sowie Triethylacetylcitrat (TEAC).

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die waschaktiven Zubereitungen für die erfindungsgemäßen Portionen eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichver-

stärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru - oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

Als Enzyme zur Verwendung in Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen kommen insbesondere solche aus der Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkende Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. andere Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Die Hydrolasen tragen beispielsweise in der Wäsche zur Entfernung von Verfleckungen wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen und Vergrauungen bei. Cellulasen und andere Glykosylhydrolasen können darüber hinaus durch das Entfernen von Pilling und Mikrofibrillen zur Farberhaltung und zur Erhöhung der Weichheit des Textils beitragen. Zur Bleiche bzw. zur Hemmung der Farbübertragung können auch Oxireduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* und *Humicola insolens* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen und Cellulase, insbesondere jedoch Protease und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse für die erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- bzw. Reinigungsmittel-Portionen. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere α -Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanasen und β -Glucosidasen, die auch Cellobiasen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich verschiedene Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden.

Die Enzyme können an Trägerstoffe adsorbiert oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen, oder können auch in die erfindungsgemäßen wasserlöslichen Umhüllungen eingebettet sein. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,12 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

Als Elektrolyte aus der Gruppe der anorganischen Salze kann eine breite Anzahl der verschiedensten Salze eingesetzt werden. Bevorzugte Kationen sind die Alkali- und Erdalkalimetalle, bevorzugte Anionen sind die Halogenide und Sulfate. Aus herstellungstechnischer Sicht ist der Einsatz von NaCl oder $MgCl_2$ in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt. Der Anteil an Elektrolyten in den erfindungsgemäßen Mitteln beträgt üblicherweise 0,5 bis 5 Gew.-%.

Nichtwässrige Lösungsmittel, die in den erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen eingesetzt werden können, stammen beispielsweise aus der Gruppe ein- oder mehrwertigen Alkohole, Alkanolamine oder Glycolether, sofern sie im angegebenen Konzentrationsbereich mit Wasser mischbar sind. Vorzugsweise werden die Lösungsmittel ausgewählt aus Ethanol, n- oder i-Propanol, Butanolen, Glykol, Propan- oder Butandiol, Glycerin, Diglykol, Propyl- oder Butyldiglykol, Hexylenglycol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykol-methylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethyl-, -ethyl- oder -propylether, Dipropylenglykolmonomethyl-, oder -ethylether, Diisopropylenglykolmonomethyl- oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether, N-Butoxypropoxypropanol sowie Mischungen dieser Lösungsmittel. Nichtwässrige Lösungsmittel können in den erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen in Mengen zwischen 0,5 und 90 Gew.-%, bevorzugt aber unter 80 Gew.-% und insbesondere unterhalb von 70 Gew.-% eingesetzt werden.

Um den pH-Wert der erfindungsgemäßen Mittel in den gewünschten Bereich zu bringen, kann der Einsatz von pH-Stellmitteln angezeigt sein. Einsetzbar sind hier sämtliche bekannten Säuren bzw. Laugen, sofern sich ihr Einsatz nicht aus anwendungstechnischen oder ökologischen Gründen bzw. aus Gründen des Verbraucherschutzes verbietet. Üblicherweise überschreitet die Menge dieser Stellmittel 2 Gew.-% der Gesamtformulierung nicht.

Um den ästhetischen Eindruck der erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen zu verbessern, können sie mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Formulierung und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Textilfasern, um diese nicht anzufärben.

Als Schauminhibitoren, die in den erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen eingesetzt werden können, kommen beispielsweise Seifen, Paraffine oder Siliconöle in Betracht, die gegebenenfalls auf Trägermaterialien aufgebracht sein können.

Geeignete Antiredepositionsmittel, die auch als „soil repellents“ bezeichnet werden, sind beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxygruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropylgruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Insbesondere bevorzugt unter den genannten Verbindungen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und Terephthalsäure-Polymere.

Optische Aufheller (sogenannte „Weißtöner“) können den erfindungsgemäßen Waschmittel-Portionen zugesetzt werden, um Vergraunungen und Vergilbungen der behandelten Textilien zu beseitigen. Diese Stoffe ziehen auf die Faser auf und bewirken eine Aufhellung und vorgetäuschte Bleichwirkung, indem sie unsichtbare Ultraviolettstrahlung in sichtbares längerwelliges Licht umwandeln, wobei das aus dem Sonnenlicht absorbierte ultraviolette Licht als schwach bläuliche Fluoreszenz abgestrahlt wird und mit dem Gelbton der vergrauten bzw. vergilbten Wäsche reines Weiß ergibt. Geeignete Verbindungen stammen beispielsweise aus den Substanzklassen der 4,4'-Diamino-2,2'-stilbendisulfonsäuren (Flavonsäuren), 4,4'-Distyrylbiphenylen, Methyl-umbelliferone, Cumarine, Dihydrochinolinone, 1,3-Diarylpyrazoline, Naphthalsäureimide, Benzoxazol-, Benzisoxazol- und Benzimidazol-Systeme sowie der durch Hetero-cyclen substituierten Py-

renderivate. Die optischen Aufheller werden üblicherweise in Mengen zwischen 0,05 und 0,3 Gew.-%, bezogen auf die Formulierung, eingesetzt.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Wiederaufziehen des Schmutzes zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise Leim, Gelatine, Salze von Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt. Erfindungsgemäß sind auch Vergrauungsinhibitoren auf Basis gegebenenfalls modifizierter Polyacrylate und deren Copolymerisate geeignet.

Da textile Flächegebilde, insbesondere aus Reyon®, Zellwolle, Baumwolle und deren Mischungen, zum Knittern neigen können, weil die Einzelfasern gegen Durchbiegen, Knicken, Pressen und Quetschen quer zur Faserrichtung empfindlich sind, können die erfindungsgemäßen Waschmittel synthetische Knitterschutzmittel enthalten. Hierzu zählen beispielsweise synthetische Produkte auf der Basis von Fettsäuren, Fettsäureestern, Fettsäureamiden, -alkylestern, -alkylolamiden oder Fettalkoholen, die meist mit Ethylenoxid umgesetzt sind, oder Produkte auf der Basis von Lecithin oder modifizierter Phosphorsäureester.

Zur Bekämpfung von Mikroorganismen können die erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen antimikrobielle Wirkstoffe enthalten. Hierbei unterscheidet man je nach antimikrobiellem Spektrum und Wirkungsmechanismus zwischen Bakteriostatika und Bakteriziden, Fungistatika und Fungiziden usw.. Wichtige Stoffe aus diesen Gruppen sind beispielsweise Benzalkoniumchloride, Alkylarylsulfonate, Halogenphenole und Phenolmercuriacetat, wobei bei den erfindungsgemäßen Portionen auch gänzlich auf diese Verbindungen verzichtet werden kann.

Um unerwünschte, durch Sauerstoffeinwirkung und andere oxidative Prozesse verursachte Veränderungen an den Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen und/oder den behandelten Textilien zu verhindern, können die Formulierungen Antioxidantien enthalten. Zu dieser Verbindungsklasse gehören beispielsweise substituierte Phenole, Hydrochinone, Brenzcatechine und aromatische Amine sowie organische Sulfide, Polysulfide, Dithiocarbamate, Phosphite und Phosphonate.

Ein erhöhter Tragekomfort kann aus der zusätzlichen Verwendung von Antistatika resultieren, die den erfindungsgemäßen Waschmittel-Portionen zusätzlich beigelegt werden. Antistatika vergrößern die Oberflächenleitfähigkeit und ermöglichen damit ein verbessertes Abfließen gebildeter Ladungen. Äußere Antistatika sind in der Regel Substanzen mit wenigstens einem hydrophilen Molekülliganden und geben auf den Oberflächen einen mehr oder minder hygroskopischen Film. Diese zumeist grenzflächenaktiven Antistatika lassen sich in stickstoffhaltige (Amine, Amide, quartäre Ammoniumverbindungen), phosphorhaltige (Phosphorsäureester) und schwefelhaltige (Alkylsulfonate, Alkylsulfate) Antistatika unterteilen. Externe Antistatika sind beispielsweise in den Patentanmeldungen FR 1,156,513, GB 873 214 und GB 839 407 beschrieben. Die hier offenbarten Lauryl- (bzw. Stearyl-) dimethylbenzylammoniumchloride eignen sich als Antistatika für Textilien bzw. als Zusatz zu Waschmitteln, wobei zusätzlich ein Avivageeffekt erzielt wird.

Zur Verbesserung des Wasserabsorptionsvermögens bzw. der Wiederbenetzbarkeit der behandelten Textilien und zur Erleichterung des Bügelns der behandelten Textilien können in den erfindungsgemäßen Waschmittel-Portionen beispielsweise Silicon-derivate eingesetzt werden. Diese verbessern zusätzlich das Ausspülverhalten der erfindungsgemäßen Portionen durch ihre schaumhemmenden Eigenschaften. Bevorzugte Siliconderivate sind beispielsweise Polydialkyl- oder Alkylarylsiloxane, bei denen die Alkylgruppen ein bis fünf C-Atome aufweisen und ganz oder teilweise fluoriert sind. Bevorzugte Silicone sind Polydimethylsiloxane, die gegebenenfalls derivatisiert sein können und dann aminofunktionell oder quarterniert sind bzw. Si-OH-, Si-H- und/oder Si-Cl-Bindungen aufweisen. Die Viskositäten der bevorzugten Silicone liegen bei 25°C im Bereich zwischen 100 und 100.000 mPas, wobei die Silicone in Mengen zwischen 0,2 und 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt werden können.

Schließlich können die erfindungsgemäßen Mittel auch UV-Absorber enthalten, die auf die behandelten Textilien aufziehen und die Lichtbeständigkeit der Fasern verbessern. Ver-

bindungen, die diese gewünschten Eigenschaften aufweisen, sind beispielsweise die durch strahlungslose Desaktivierung wirksamen Verbindungen und Derivate des Benzophenons mit Substituenten in 2- und/oder 4-Stellung. Weiterhin sind auch substituierte Benzotriazole, in 3-Stellung Phenyl-substituierte Acrylate (Zimtsäure-Derivate), gegebenenfalls mit Cyanogruppen in 2-Stellung, Salicylate, organische Ni-Komplexe sowie Naturstoffe wie Umbelliferon und die körpereigene Urocansäure geeignet.

Um die durch Schwermetalle katalysierte Zersetzung bestimmter Waschmittel-Inhaltsstoffe zu vermeiden, können Stoffe eingesetzt werden, die Schwermetalle komplexieren. Geeignete Schwermetallkomplexbildner sind beispielsweise die Alkalisalze der Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) oder der Nitrilotriessigsäure (NTA) bzw. von deren Abkömmlingen oder Derivaten sowie Alkalimetallsalze von anionischen Polyelektrolyten wie Polymaleaten und Polysulfonaten.

Eine bevorzugte Klasse von Komplexbildnern sind die Phosphonate, die in bevorzugten Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen in Mengen von 0,01 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 1 Gew.-% und insbesondere von 0,03 bis 0,5 Gew.-% enthalten sind. Zu diesen bevorzugten Verbindungen zählen insbesondere Organophosphonate wie beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), Aminotri(methylenphosphonsäure) (ATMP), Diethylentriamin-penta(methylenphosphonsäure) (DTPMP bzw. DETPMP) sowie 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBS-AM), die zumeist in Form ihrer Ammonium- oder Alkalimetallsalze eingesetzt werden.

In weiter bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen umfaßt die wasserarme Formulierung ein Verdickungssystem. Dieses kann aus einer oder kann aus mehreren Komponente(n) bestehen. Regelmäßig ist eine Komponente ein polymeres Verdickungsmittel. Diese auch Quell(ungs)mittel genannten, organischen hochmolekularen Stoffe, die Flüssigkeiten aufsaugen, dabei aufquellen und schließlich in zähflüssige echte oder kolloide Lösungen übergehen, stammen aus den Gruppen der natürlichen Polymere, der abgewandelten natürlichen Polymere und der vollsynthetischen Polymere.

Aus der Natur stammende Polymere, die als Verdickungsmittel Verwendung finden, sind beispielsweise Agar-Agar, Carrageen, Tragant, Gummi arabicum, Alginate, Pektine, Polysen, Guar-Mehl, Johannisbrotbaumkernmehl, Stärke, Dextrine, Gelatine und Casein.

Abgewandelte Naturstoffe stammen vor allem aus der Gruppe der modifizierten Stärken und Cellulosen, beispielhaft seien Carboxymethylcellulose und Celluloseether, Hydroxyethyl- und -propylcellulose sowie Kernmehlether genannt.

Eine große Gruppe von Verdickungsmitteln, die breite Verwendung in den unterschiedlichsten Anwendungsgebieten finden, sind die vollsynthetischen Polymere wie Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen, Vinylpolymere, Polycarbonsäuren, Polyether, Polyimine, Polyamide und Polyurethane.

Verdickungsmittel aus den genannten Substanzklassen sind kommerziell breit erhältlich und werden beispielsweise unter den Handelsnamen Acusol®-820 (Methacrylsäure(stearylalkohol-20-EO-)ester-Acrylsäure-Copolymer, 30%ig in Wasser, Rohm & Haas), Dapra®-GT-282-S (Alkylpolyglykolether, Akzo), Deuterol®-Polymer-11 (Dicarbonsäure-Copolymer, Schöner GmbH), Deuteron®-XG (anionisches Heteropolysaccharid auf Basis von β -D-Glucose, D-Manose, D-Glucuronsäure, Schöner GmbH), Deuteron®-XN (nichtionogenes Polysaccharid, Schöner GmbH), Dicrylan®-Verdicker-O (Ethylenoxid-Addukt, 50%ig in Wasser/Isopropanol, Pfersse Chemie), EMA®-81 und EMA®-91 (Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, Monsanto), Verdicker-QR-1001 (Polyurethan Emulsion, 19- bis 21%ig in Wasser/Diglykolether, Rohm & Haas), Mirox®-AM (anionische Acrylsäure-Acrylsäureester-Copolymer-Dispersion, 25%ig in Wasser, Stockhausen), SER-AD-FX-1100 (hydrophobes Urethanpolymer, Servo Delden), Shellflo®-S (hochmolekulares Polysaccharid, mit Formaldehyd stabilisiert, Shell) sowie Shellflo®-XA (Xanthan-Biopolymer, mit Formaldehyd stabilisiert, Shell) erhältlich.

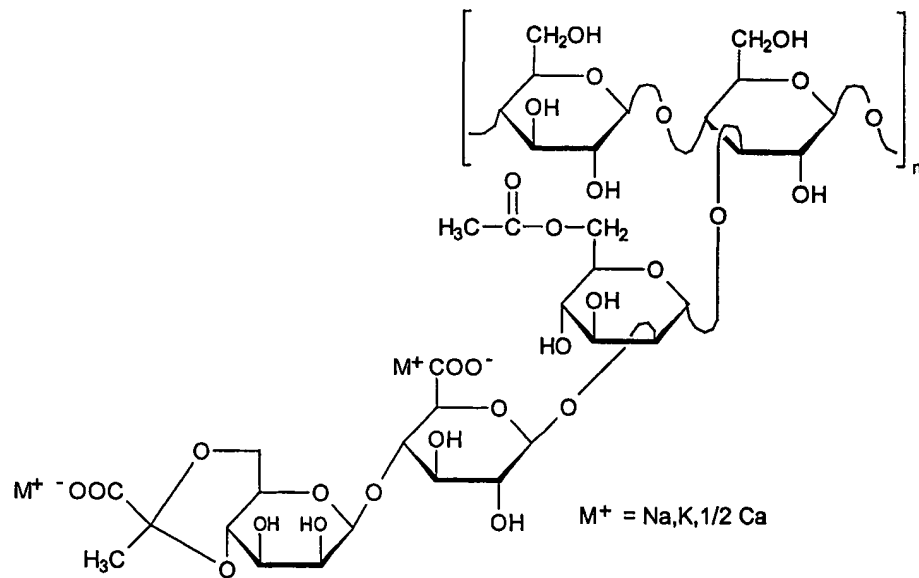
Bevorzugte wasserarme Formulierungen enthalten als eine Komponente des Verdickungssystems 0,01 bis 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 3 Gew.-% und insbesondere 0,4 bis 1,5 Gew.-%, eines Polysaccharids.

Ein bevorzugt einzusetzendes polymeres Polysaccharid-Verdickungsmittel ist Xanthan, ein mikrobielles anionisches Heteropolysaccharid, das von *Xanthomonas campestris* und einigen anderen Species unter aeroben Bedingungen produziert wird und eine Molmasse

von 2 bis 15 Millionen g/Mol aufweist. Xanthan wird aus einer Kette mit β -1,4-gebundener Glucose (Cellulose) mit Seitenketten gebildet. Die Struktur der Untergruppen besteht aus Glucose, Mannose, Glucuronsäure, Acetat und Pyruvat, wobei die Anzahl der Pyruvat-Einheiten die Viskosität des Xanthan bestimmt.

Mit besonderem Vorteil lassen sich aufgrund ihrer weitgehenden Säurestabilität und Oxidationsstabilität Xanthane und modifizierte Xanthane verwenden.

Xanthan läßt sich durch folgende Formel beschreiben:



Grundeinheit von Xanthan

Bevorzugte wäßrige Formulierungen der Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen enthalten als Komponente a) des Verdickungssystems, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, 0,01 bis 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 3 Gew.-% und insbesondere 0,4 bis 1,5 Gew.-%, Xanthan.

Weitere Komponenten der Verdickungssysteme sind im Stand der Technik beschrieben, beispielsweise in der Druckschrift WO 99/27051: Dort ist die zweite Komponente des Verdickungssystems eine Borverbindung, die in Mengen von 0,5 bis 7 Gew.-% eingesetzt wird. Beispiele für Borverbindungen, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind, sind Borsäure, Boroxid, Alkalimetallborate wie Ammonium-, Natrium- und Kalium-ortho-, -meta- und -pyroborate, Borax in seinen verschiedenen Hydratationsstufen und Polyborate wie beispielsweise Alkalimetallpentaborate. Auch organische Borverbindungen wie Ester der Borsäure sind einsetzbar. Bevorzugte Flüssigwaschmittel-Portionen enthalten 0,0001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 4 Gew.-% und insbesondere 0,01 bis 3 Gew.-% einer Borverbindung.

Als dritte Komponente des Verdickungssystems können die erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen 0 bis 20 Gew.-% eines Komplexbildners enthalten. Unter dem Begriff Komplexbildner werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung niedermolekulare Hydroxycarbonsäuren wie Citronensäure, Weinsäure, Äpfelsäure, oder Gluconsäure bzw. deren Salze verstanden.

Besonders bevorzugte Flüssigwaschmittel-Portionen enthalten als Komponente c) des Verdickungssystems Citronensäure oder Natriumcitrat, wobei Flüssigwaschmittel-Portionen bevorzugt sind, die 1,0 bis 15,0 Gew.-%, vorzugsweise 2,0 bis 10,0 Gew.-% und insbesondere 2,0 bis 7,0 Gew.-%, Natriumcitrat enthalten.

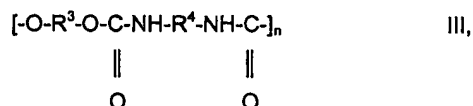
Ein anderes Verdickungssystem ist in der Druckschrift WO 99/28430 beschrieben und besteht aus (jeweils bezogen auf die Formulierung der Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion)

- a) 0,2 bis 5 Gew.-% eines Polyurethans oder eines modifizierten Polyacrylats,
- b) 0,5 bis 7 Gew.-% einer Borverbindung sowie
- c) 1 bis 8 Gew.-% eines Komplexbildners,

wobei die Komponenten (b) und (c) qualitativ und gegebenenfalls auch quantitativ mit den Komponenten des oben beschriebenen Verdickungssystems übereinstimmen.

Die erste Komponente des Verdickungssystems ist ein Polyurethan oder ein modifiziertes Polyacrylat, das, bezogen auf die gesamte Portion, in Mengen von 0,2 bis 5 Gew.-% eingesetzt wird.

Polyurethane werden durch Polyaddition aus zwei- und höherwertigen Alkoholen und Isocyanaten hergestellt und werden durch die allgemeine Formel III beschrieben:



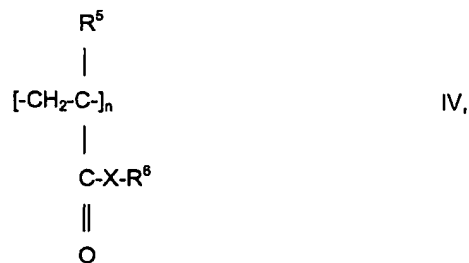
in der R^3 für einen niedermolekularen oder polymeren Diol-Rest, R^4 für eine aliphatische oder aromatische Gruppe und n für eine natürliche Zahl steht. R^3 ist dabei vorzugsweise eine lineare oder verzweigte C_{2-12} -Alk(en)ylgruppe, kann aber auch ein Rest eines höherwertigen Alkohols sein, wodurch quervernetzte Polyurethane gebildet werden, die sich von der oben angegebenen Formel III dadurch unterscheiden, daß an den Rest R^3 weitere $-O-CO-NH$ -Gruppen gebunden sind.

Technisch wichtige PUR werden aus Polyester- und/oder Polyetherdiolen und beispielsweise z.B. aus 2,4- bzw. 2,6-Toluoldiisocyanat (TDI, $R^4 = C_6H_5-CH_3$), 4,4'-Methylen-di(phenylisocyanat) (MDI, $R^4 = C_6H_4-CH_2-C_6H_4$) oder Hexamethylen-diisocyanat [HMDI, $R^4 = (CH_2)_6$] hergestellt.

Handelsübliche Verdickungsmittel auf Polyurethan-Basis sind beispielsweise unter den Namen Acrysol[®] PM 12 V (Gemisch aus 3-5% modifizierter Stärke und 14-16% PUR-Harz in Wasser, Rohm & Haas), Borchigel[®] L75-N (nichtionogene PUR-Dispersion, 50%ig in Wasser, Borchers), Coatex[®] BR-100-P (PUR-Dispersion, 50%ig in Wasser / Butylglykol, Dimed), Nopco[®] DSX-1514 (PUR-Dispersion, 40%ig in Wasser/Butyltriglykol, Henkel-Nopco), Verdicker QR 1001 (20%ige PUR-Emulsion in Wasser/Diglykolether, Rohm & Haas) und Rilanit[®] VPW-3116 (PUR-Dispersion, 43%ig in Wasser, Henkel) erhältlich.

Bevorzugte Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen enthalten 0,01 bis 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 3 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 1,5 Gew.-% eines Polyurethans.

Gegebenenfalls modifizierte Polyacrylate, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, leiten sich beispielsweise von der Acrylsäure bzw. der Methacrylsäure ab und lassen sich durch die allgemeine Formel IV beschreiben:

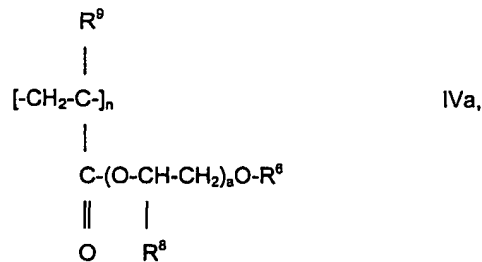


In der R^5 für H oder einen verzweigten oder unverzweigten C_1 - bis C_4 -Alk(en)ylrest, X für N- R^7 oder O, R^6 für einen gegebenenfalls alkoxylierten verzweigten oder unverzweigten, eventuell substituierten C_8 - bis C_{22} -Alk(en)ylrest, R^7 für H oder R^6 und n für eine natürliche Zahl steht. Allgemein sind solche modifizierten Polyacrylate Ester oder Amide von Acrylsäure bzw. einer α -substituierten Acrylsäure. Unter diesen Polymeren bevorzugt sind solche, bei denen R^3 für H oder eine Methylgruppe steht. Bei den Polyacrylamiden ($X = N-R^5$) sind sowohl einfach ($R^5 = H$) als auch zweifach ($R^5 = R^4$) N-substituierte Amidstrukturen möglich, wobei die beiden Kohlenwasserstoffreste, die an das N-Atom gebunden sind, unabhängig voneinander aus gegebenenfalls alkoxylierten verzweigten oder unverzweigten C_8 - bis C_{22} -Alk(en)ylresten ausgewählt werden können. Unter den Polyacrylester ($X = O$) sind solche bevorzugt, in denen der Alkohol aus natürlichen oder synthetischen Fetten bzw. Ölen gewonnen wurde und zusätzlich alkoxyliert, vorzugsweise ethoxyliert ist. Bevorzugte Alkoxylierungsgrade liegen zwischen 2 und 30, wobei Alkoxylierungsgrade zwischen 10 und 15 besonders bevorzugt sind.

Da es sich bei den einsetzbaren Polymeren um technische Verbindungen handelt, stellt die Bezeichnung der an X gebundenen Reste einen statistischen Mittelwert dar, der im Einzelfall hinsichtlich Kettenlänge bzw. Alkoxylierungsgrad variieren kann. Die Formel IV gibt dabei lediglich Formeln für idealisierte Homopolymere an. Einsetzbar sind im Rahmen

der vorliegenden Erfindung aber auch Copolymere, in denen der Anteil von Monomereinheiten, die der Formel IV genügen, mindestens 30 Gew.-% beträgt. So sind beispielsweise auch Copolymere aus modifizierten Polyacrylaten und Acrylsäure bzw. deren Salzen einsetzbar, die noch acide H-Atome oder basische -COO^- -Gruppen besitzen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einzusetzende modifizierte Polyacrylate sind Polyacrylat-Polymethacrylat-Copolymerisate, die der Formel IVa genügen



in der R^8 für einen vorzugsweise unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten C_8 - bis C_{22} -Alk(en)ylrest, R^8 und R^9 unabhängig voneinander für H oder CH_3 stehen, der Polymerisationsgrad n eine natürliche Zahl und der Alkoxylierungsgrad a eine natürliche Zahl zwischen 2 und 30, vorzugsweise zwischen 10 und 20 ist. R^8 ist dabei vorzugsweise ein Fettalkoholrest, der aus natürlichen oder synthetischen Quellen gewonnen wurde, wobei der Fettalkohol wiederum bevorzugt ethoxyliert ($\text{R}^8 = \text{H}$) ist.

Produkte der Formel IVa sind kommerziell beispielsweise unter dem Namen Acusol® 820 (Rohm & Haas) in Form 30 Gew.-%iger Dispersionen in Wasser erhältlich. Bei dem genannten Handelsprodukt steht R^8 für einen Stearylrest, R^8 ist ein Wasserstoffatom, R^9 ist H oder CH_3 , und der Ethoxylierungsgrad a ist 20.

Bevorzugte Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen enthalten, bezogen auf das gesamte Mittel, 0,01 bis 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 3 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 2,0 Gew.-% eines modifizierten Polyacrylats der Formel IV.

Andere Verdickungssysteme sind denkbar und können allein oder in Mischungen mit beliebigen anderen Systemen im Rahmen der Erfindung eingesetzt werden.

In den Fällen, in denen die Formulierung der waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Materialien eine wasserarme oder wasserfreie Formulierung ist, umfaßt diese wasserarme oder wasserfreie Formulierung zur Einstellung ihrer rheologischen Parameter vorzugsweise ein ein oder mehrere Aniontensid(e) und/oder ein oder mehrere Niotensid(e) umfassendes Material. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist/sind das/die Aniontensid(e) gewählt aus der Gruppe der Sulfonate und Sulfate und deren Mischungen und/oder ist/sind das/die Niotensid(e) gewählt aus der Gruppe alkoxylierter Alkohole, alkoxylierter Fettsäurealkylester, Alkylglykoside und deren Mischungen. Die genannten Verbindungsgruppen wurden oben im Detail erläutert.

In wasserarmen bzw. im wesentlichen wasserfreien Formulierungen waschaktiver, spülaktiver oder reinigungsaktiver Materialien, die in den Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen gemäß der Erfindung enthalten sind, können in einer bevorzugten Ausführungsform als Aniontenside, gegebenenfalls in Gegenwart weiterer anionischer und/oder nicht-ionischer Tenside, die Isopropanolammoniumethersulfate gemäß des oben bereits zitierten Artikels „U. Schoenkaes et al.; Water-free Alcohol Ether Sulfa-tes – New high-active Surfactants for Superconcentrated Detergent Formulations“ verwendet werden, von denen Monoisopropanolammoniumethersulfat (MIPA-Ethersulfat) und Trisopropanolammoniumethersulfat (TIPA-Ethersulfat) aufgrund ihrer hervorragenden Aniontensid-Eigenschaften besonders bevorzugt sind.

Mit Vorteil werden in wasserarmen oder im wesentlichen wasserfreien Systemen auch Polymere mit verdickender Wirkung verwendet, die man auch als Assoziativverdicker heranziehen kann. Dies können beispielsweise (müssen jedoch nicht ausschließlich) Polymere auf Acrylatbasis sein, die z. T. relativ hohe Molekularmassen im Bereich von $> 1.000.000$ g/Mol aufweisen können. Sie werden in Mengen von 0,01 bis 10 Gew.-%, beispielsweise in Mengen von 0,5 bis 4 Gew.-%, in den waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Formulierungen verwendet. Geeignete Produkte sind beispielsweise die von der Firma Rohm & Haas unter der Bezeichnung Acusol^R vertriebenen Produkte, die überwiegend Polyacrylate mit unterschiedlicher Alkylierung oder Vernetzung oder hydrophob modifizierte nichtionische Polyole sind, oder die von der Firma B.F. Goodrich unter der Bezeichnung Carbopol^R vertriebenen Produkte, die Polyacrylate oder Copolymere aus Acrylsäure und alkylierten (vorzugsweise C₅- bis C₁₀-alkylierten) Acrylsäuren sind, oder die von der Firma B.F. Goodrich unter der Bezeichnung Pemulen^R vertriebenen Produkte, die hochmolekulare Acrylsäure-Copolymere vom Typ Acrylat/C₁₀- bis C₃₀-Alkylacrylat-

Crosspolymer sind. Neben den vorgenannten Assoziativ-Verdickern sind in wasserfreien bzw. im wesentlichen wasserfreien Systemen auch Polyacrylat- bzw. Polyurethan-Verdicker verwendbar, die über einen anderen Wirkmechanismus (also nicht assoziativ) bei Anwesenheit kleiner Mengen Wasser die Möglichkeit zur Einstellung der Viskosität bieten.

Weiter bevorzugt sind erfindungsgemäß Waschmittel-, Spülmittel- bzw. Reinigungsmittel-Portionen, in denen die flüssig-basierten Formulierungen nicht-newtonisches Fließverhalten zeigen, bevorzugt thixotropes oder pseudoplastisches Fließverhalten zeigen. In besonders bevorzugten Ausführungsformen der Portionen weisen die flüssig-basierten Formulierungen bei der Herstellung eine niedrige Viskosität, beispielsweise eine Viskosität im Bereich von 10 bis 50 mPa · s auf und weisen die flüssig-basierten Formulierungen bei der Lagerung etc. eine höhere Viskosität auf, beispielsweise im Bereich von 10 bis 100.000 mPa · s, vorzugsweise von 100 bis 20.000 mPa · s, weiter bevorzugt eine Viskosität im Bereich von 200 bis 10.000 mPa · s. Dabei kann bei klar vorliegenden Systemen die Viskosität niedriger sein als bei Systemen, in denen feste Komponenten (die sich optisch in einer Trübung bemerkbar machen) vorhanden sind; letztere dicken bei Lagerung regelmäßig stärker ein („Abbinden“) und können sogar pastenförmig werden.

Waschmittel-, Spülmittel- bzw. Reinigungsmittel-Portionen gemäß der vorliegenden Erfindung, die beispielsweise in Kapselform, in Kugelform oder in Form von Beuteln vorliegen, weisen eine (von der jeweiligen Form abhängige) hohe mechanische Stabilität auf, die dazu führt, daß die Portionen wesentlich seltener bersten oder platzen. Die mechanische Stabilität läßt sich nach an sich bekannten (und in den Beispielen näher beschriebenen) Verfahren als Stauchwiderstand messen. Dieser ist allgemein definiert als der Widerstand, den der Formkörper einem auf ihn aufgebrachten Stempeldruck (bei standardisierten Bedingungen) entgegensetzt, und ist – wie oben gesagt – von der Form der Portion abhängig, jedoch auch von der Festigkeit von deren Inhaltsstoffen, von der Temperatur und gegebenenfalls von weiteren Parametern. In Kapselform vorliegende Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen gemäß der Erfindung haben einen Stauchwiderstand von > 1 N bei 23 °C, vorzugsweise von 1 bis 10^6 N bei 23 °C, noch mehr bevorzugt von 10 bis 10^5 N bei 23 °C und noch weiter bevorzugt von 10^2 bis 10^4 N bei 23 °C. In Kugelform vorliegende Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen gemäß der Erfindung haben einen Stauchwiderstand von > 1 N bei 23 °C, vorzugsweise von 1 bis 10^6 N bei 23 °C, noch mehr bevorzugt von 10 bis 10^5 N bei 23 °C und noch weiter bevor-

zugt von 10^2 bis 10^4 N bei 23 °C. In Form von Beuteln vorliegende Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen gemäß der Erfindung haben einen Stauchwiderstand von > 1 N bei 23 °C, vorzugsweise von 1 bis 10^6 N bei 23 °C, noch mehr bevorzugt von 10 bis 10^5 N bei 23 °C und noch weiter bevorzugt von 10^2 bis 10^4 N bei 23 °C.

Die in den Umhüllungen der Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion enthaltenen flüssig-basierten Formulierungen wenigstens eines waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Materials können klare Lösungen einer oder mehrerer waschaktiver, spülaktiver oder reinigungsaktiver Komponente(n) oder Mikroemulsionen sein. Es ist jedoch erfindungsgemäß auch möglich, daß die flüssig-basierten Formulierungen einen oder mehrere Feststoffe suspendiert oder dispergiert enthalten, insbesondere dann, wenn wasserarme oder im wesentlichen wasserfreie Formulierungen zum Einsatz kommen. Dies ist gegenüber dem Stand der Technik ein Vorteil, da gegen Wasser empfindliche Komponenten waschaktiver, spülaktiver oder reinigungsaktiver Materialien stabil und gleichmäßig verteilt in der flüssigen Phase gehalten werden können und Probleme mit einer Aktivitätsverminderung nicht auftreten.

Das Verfahren zur Herstellung der Waschmittel-, Spülmittel oder Reinigungsmittel-Portionen unterliegt prinzipiell keinen Beschränkungen. Es erfolgt üblicherweise durch einfaches Vermischen der Bestandteile in Rührkesseln, wobei gegebenenfalls vorhandenes Wasser, nichtwäßrige Lösungsmittel und flüssige Tensid(e) zweckmäßigerweise vorgelegt werden und die weiteren Bestandteile portionsweise hinzugefügt werden. Ein gesondertes Erwärmen bei der Herstellung ist nicht erforderlich, wenn es gewünscht ist, sollte die Temperatur der Mischung 80°C nicht übersteigen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfaßt das Verfahren zur Herstellung einer Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion, die eine ganz oder teilweise wasserlösliche Umhüllung in Kapselform, in Kugelform oder in Form eines Beutels umfaßt, die ihrerseits eine flüssig-basierte Formulierung wenigstens eines waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Materials vollständig umgibt, die Schritte, daß man

- (a) wenigstens eine flüssige Komponente der flüssig-basierten Formulierung wenigstens eines waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Materials vorlegt und diese unter Aufbringen einer bestimmten Scherkraft bewegt;

- (b) gegebenenfalls eine oder mehrere weitere flüssige Komponente(n) der flüssig-basierten Formulierung zusetzt;
- (c) in die so hergestellte flüssige Phase gegebenenfalls eine oder mehrere feste Komponente(n) der flüssig-basierten Formulierung einarbeitet und gegebenenfalls anschließend eine oder mehrere weitere feste und/oder flüssige Komponente(n) zusetzt und dabei eine bestimmte Scherkraft beibehält; und
- (d) gegebenenfalls die nach Schritt (c) hergestellte flüssige Mischung sofort in die Umhüllung einbringt und diese um die flüssig-basierte Formulierung verschließt.

Alternativ dazu kann man die nach Schritt (c) hergestellte flüssige Mischung erst mit zeitlicher Verzögerung in die Umhüllung einbringen und diese um die flüssig-basierte Formulierung verschließen.

Mit besonderem Vorteil kann die bestimmte Scherkraft, die man auf die flüssig-basierte Formulierung wenigstens eines waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Materials aufbringt, um die restlichen (insbesondere festen) Komponenten in diese Formulierung einzuarbeiten, und die hier als Scherrate angegeben wird, bei $> 0,01 \text{ min}^{-1}$ liegen, bevorzugt im Bereich von $0,1$ bis 50.000 min^{-1} , weiter bevorzugt im Bereich von 5 bis 20.000 min^{-1} , noch mehr bevorzugt im Bereich von 30 bis 10.000 min^{-1} .

Die Erfindung betrifft auch ein Waschverfahren, insbesondere Verfahren zum maschinellen Waschen in einer handelsüblichen Waschmaschine, umfassend die Schritte, daß man

- (a) eine Waschmittel-Portion nach der obigen detaillierten Beschreibung in die Waschmaschine, insbesondere in die Einspülkammer oder in die Waschtrommel, eingibt;
- (b) über die Zugabe von Wasser einen Kontakt zwischen der Waschmittel-Portion und der Waschflotte herstellt;
- (c) die gewünschten Waschbedingungen einstellt; und
- (d) bei Eintreten der gewünschten Bedingungen das/die waschaktive(n) Material(ien) der Waschmittel-Portion in die Waschflotte freisetzt und diese mit dem zu waschenden Gut in Kontakt bringt.

Die Erfindung betrifft auch ein Spülverfahren, insbesondere Verfahren zum maschinellen Spülen in einer handelsüblichen Geschirrspülmaschine, umfassend die Schritte, daß man

- (a) eine Spülmittel-Portion nach der obigen detaillierten Beschreibung in die Spülmaschine, insbesondere in die Einspülkammer oder in den Spülraum, eingibt;
- (b) über die Zugabe von Wasser einen Kontakt zwischen Spülmittel-Portion und der Spülflotte herstellt;
- (c) die gewünschten Spülbedingungen einstellt; und
- (d) bei Eintreten dieser Bedingungen das/die spülaktive(n) Material(ien) der Spülmittel-Portion in die Spülflotte freisetzt und diese mit dem zu spülenden Gut in Kontakt bringt.

Die Erfindung betrifft auch ein Reinigungsverfahren, umfassend die Schritte, daß man

- (a) eine Reinigungsmittel-Portion nach der obigen detaillierten Beschreibung in die Reinigungsflotte eingibt;
- (b) die gewünschten Reinigungsbedingungen einstellt; und
- (c) bei Eintreten dieser Bedingungen die reinigungsaktive(n) Material(ien) der Reinigungsmittel-Portion in die Reinigungsflotte freisetzt und diese mit dem zu reinigenden Gut in Kontakt bringt.

Neben den vorgenannten Gebieten können die Portionen gemäß der vorliegenden Erfindung auch in anderen Gebieten zum Einsatz kommen. So sind sie beispielsweise auch als Reiniger für Toiletten-Spülkästen zur gegebenenfalls kontinuierlichen Abgabe eines Reinigungs- und Desinfektionsmittels an das Toiletten-Spülwasser oder als Reiniger für Rohrleitungen etc. denkbar. Für besondere Verwendungszwecke können solche Reiniger auch Gas(e) freisetzende Systeme (z. B. eine Säure wie Citronensäure mit einem Carbonat wie beispielsweise Natriumcarbonat) enthalten.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne jedoch auf diese beschränkt zu sein.

Die Festigkeit von Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen gemäß der Erfindung wurde nach folgendem standardisierten Verfahren ermittelt:

Die Bestimmung wurde mit einer Universalprüfmaschine der Firma Zwick Typ 1425 durchgeführt.

Von jeder Sorte wurden mindestens 10 Muster getestet. In der Regel wurden die Proben sofort nach dem Klimatisieren geprüft. Auf Wunsch des Auftraggebers kann aber auch eine vorherige Lagerung bei verschiedenen Klimabedingungen erfolgen.

Vor der Prüfung oder Einlagerung wurden alle Beutel auf eventuelle Schäden kontrolliert. Weiter wurde bei den Proben das Bruttogewicht bestimmt.

Die Proben wurden für die Zeit von mindestens 24 Stunden vor jeder Prüfung klimatisiert. Die Prüfung erfolgte im Normalklima bei 23°C/50% rel. Feuchte.

Die Prüfmuster wurden grundsätzlich in einem Plastikbeutel als Spritzschutz geprüft. Die Dicke des Materials dieses Beutels sollte mindestens 100 µm betragen. Zur Prüfung wurde der Folienbeutel in dem Spritzschutzbeutel mittig auf die untere Grundplatte gelegt. Diese wurde senkrecht unter der oberen Grundplatte platziert.

Die Druckpresse wurde auf eine Stauchgeschwindigkeit von 10 mm/min. eingestellt. Danach wurde der Prüfvorgang gestartet. Die im Berstmoment auf den Beutel ausgeübte Kraft [N] wurde auf dem angeschlossenen Drucker ausgedruckt.

Die Beutelberstfestigkeit wird in N angegeben. Die Zugspannung wird in N/cm² angegeben.

Hierzu wird neben der Stauchfestigkeit auch die gefüllte Fläche des Beutels benötigt. Diese errechnet sich aus Höhe und Breite des ganzen Beutels, abzüglich der jeweiligen Schweiß- bzw. Siegelränder. Die beiden Innenmaße wurden auf 0,1cm genau ausgemessen und die Fläche ausgerechnet.

Beispiele 1 bis 7

Die sich aus der folgenden Tabelle 1 ergebenden Rezepturen wurden unter Vorlage der flüssigen Komponenten und nachfolgende Zugabe der – gegebenenfalls fein vermahlenden – festen Komponenten unter Zusammenrühren realisiert und so waschaktive bzw. spülaktive Formulierungen gemäß der Erfindung hergestellt. Die Viskositätsmessungen wurden nach Brookfield durchgeführt.

Die nach Tabelle 1 hergestellten Formulierungen wurden in herkömmliche Gelatine-Waschkugeln (Firma SwissCaps) gefüllt.

Tabelle 1

Rezepturbeispiele für wasserfreie Flüssigwaschmittel als Füllgut für Waschkugeln							
Rezeptur-Nr.	1	2	3	4	5	6	7
ABS – Pulver	-	20	15,5	17,5	20	25	-
Sulfofon 1218 G	-	-	-	-	-	-	1,5
Lutensol AO 7	-	-	-	-	10	-	-
Lutensol AO 5	-	-	-	-	15	-	-
Lutensol AO 3	-	-	-	-	10	-	-
Dehydol LT 7	-	35	27,6	5,2	-	-	-
Dehydol LS 5	38	-	-	-	-	28	-
Dehypon LS 54	17,73	21,85	-	-	19	-	-
Dehypon LS 52 R	-	-	-	-	-	-	61,6
Genapol UD-079	-	-	-	25	-	-	-
Tixogel MP 250	-	-	-	-	-	-	0,6
Propylencarbonat	1,14	0,92	-	-	0,8	-	1,8
Thixatrol Plus	0,29	0,23	-	-	0,2	-	-
Perboratmonohydrat	15	-	19,3	18,2	-	-	14
TAED-Granulat	5	-	-	-	-	-	5,5
Triacetin	-	-	-	-	-	24	-
Triethylacetylцитrat	-	-	22,1	21,5	-	-	-
Tri-Natriumcitrat wasserfrei	15	10	-	-	-	-	10
Na-SKS-6	-	-	6,9	-	-	10,3	-
Soda	-	-	-	-	13,2	-	-
Sokalan CP 5	3,2	5,2	5,5	5,8	5	5,5	-
Turpinal 2 NZ	1	1,2	1,1	1,2	1,2	1	1
Velvetol 251C	-	-	-	-	-	-	0,2
Tinosorb FD	-	-	0,1	-	-	-	-
Tinopal CBS-X	0,1	0,1	-	0,1	0,1	0,1	0,1
VP1132	0,5	0,5	0,3	0,5	0,5	0,5	0,2
Parfüm	+	+	+	+	+	+	+
Protease	+	+	-	+	+	+	+
Amylase	+	+	-	+	+	+	+
Farbstoff	+	+	-	+	+	+	+
Restsalze	Auf 100	Auf 100	Auf 100	Auf 100	Auf 100	Auf 100	Auf 100
Viskositäten in mPa·s							
Nach Herstellung							
1 U/min	-	24600	14400	20400	7300	18800	-
5 U/min	6600	8840	7240	7800	3260	9840	8660
20 U/min	2520	4470	4350	4030	2020	1340	2900
Nach Lagerung RT 1 Wo							
1 U/min	-	23200	13200	21800	-	35600	-
Stauchwiderstand bei 23°C (in N)	99,1	129,7	118,6	109,5	85,4	96,8	95,2

Erläuterungen zu den Handelsnamen der Tabellen 1 und 2:

ABS-Pulver	= Alkylbenzolsulfonat 90%ig, Firma Unger
Sulfofon 1218 G	= C ₁₂ - bis C ₁₈ -Fettalkoholsulfat Granulat, Firma Cognis
Lutensol AO7	= C ₁₃ - bis C ₁₅ -Oxoalkoholethoxylat mit 7 Mol EO
Lutensol AO5	= C ₁₃ - bis C ₁₅ -Oxoalkoholethoxylat mit 5 Mol EO
Lutensol AO3	= C ₁₃ - bis C ₁₅ -Oxoalkoholethoxylat mit 3 Mol EO
Dehydol LT7	= C ₁₂ - bis C ₁₈ -Fettalkoholethoxylat mit 7 Mol EO, Firma Cognis
Dehydol LS5	= C ₁₂ - bis C ₁₄ -Fettalkoholethoxylat mit 5 Mol EO, Firma Cognis
Dehypon LS54	= C ₁₂ - bis C ₁₄ -Fettalkoholethoxylat/propoxylat mit 5 Mol EO und 4 Mol PO, Firma Cognis
Dehypon LS 52R	= C ₁₂ - bis C ₁₄ -Fettalkoholethoxylat/propoxylat random mit 5 Mol EO und 2 Mol PO, Firma Cognis
Genapol UD-79	= C ₁₁ -Oxoalkoholethoxylat mit 7 Mol EO, Firma Clariant
Tixogel MP 250	= organisch modifiziertes Schichtsilicat, Firma Südchemie
Thixatrol Plus	= Dlamidwachsmischung, Firma Rheox
TAED	= Tetraacetyldiamin, Firma Warwick
Triacetin	= Glycerintriacetat, Firma Cognis
Na-SKS-6	= Firma Clariant
Sokalan CP 5	= Polycarboxylat, Firma BASF
Turpinal 2NZ	= Hydroxyethandiphosphonsäure-di-Natrium-Salz, Firma Cognis
Velvetol 251 C	= Terephthalsäure-Ethylenglykol-PEG-Polyester, Firma Rhodia
Tinopal CBS-X	= opt. Aufheller, Firma CIBA
Tinosorb FD	= UV-Absorber, Firma CIBA
VP1132	= Siliconentschäumer, Firma Wacker
Marlox MO 124	= C ₁₂ - bis C ₁₄ -Fettalkoholethoxylat/propoxylat mit 2 Mol EO und 4 Mol PO, Firma Condea
Mariinat 242/90M	= C ₁₂ - C ₁₄ -Fettalkoholpolyethylenglycol-(2EO)-ethersulfat – Monoisopropanolaminsalz, Firma Condea
Edenor K12-18	= C ₁₂ - bis C ₁₈ -Fettsäure, Firma Cognis

Die in Tabelle 1 gezeigten Werte der gemessenen Viskositäten der Rezepturen zeigen, daß die erhaltenen Zubereitungen mit einer Ausnahme strukturviskos sind und ein scher-verdünnendes Verhalten zeigen.

Vergleichsbeispiel

Es wurde eine herkömmliche freifließende Waschmittel-Rezeptur in eine mit den oben angegebenen Beispielen 1 bis 7 gleichwertige Gelatine-Kugel der Firma Swisscaps gefüllt. Die Rezeptur ist in der nachfolgenden Tabelle 2 angegeben. Die Viskosität wurde ebenfalls nach Brookfield bestimmt.

Tabelle 2

Marlox MO 124	33
Marlinat 242/90M	40
Edenor K12-18	5
Monoethanolamin	6
Polyethylenglycol 400	14
Hydroxyethandiphosphonsäure	1
Parfüm	1
Viskosität in mPa·s	
20 U/min	258
Stauchwiderstand bei 23°C (in N)	69,4

Der Stauchwiderstand der gefüllten Gelatinekügel nach den Beispielen 1 bis 7 und nach dem Vergleichsbeispiel wurde nach dem oben beschriebenen Verfahren gemessen. Die Ergebnisse zeigen, daß die Stabilität von Kugeln, die mit nicht-newtonischen bzw. höher-viskosen Flüssigkeiten gefüllt waren, größer war als die von Kugeln, die mit einem freifließenden Produkt gefüllt waren.

Patentansprüche

1. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion, umfassend eine ganz oder teilweise wasserlösliche Umhüllung in Kapselform, die eine flüssig-basierte Formulierung wenigstens eines waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Materials vollständig umgibt, mit einem Stauchwiderstand > 1 N bei 23 °C.
2. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion, umfassend eine ganz oder teilweise wasserlösliche Umhüllung in Kugelform, die eine flüssig-basierte Formulierung wenigstens eines waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Materials vollständig umgibt, mit einem Stauchwiderstand > 1 N bei 23 °C.
3. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion, umfassend eine ganz oder teilweise wasserlösliche Umhüllung in Form eines Beutels, die eine flüssig-basierte Formulierung wenigstens eines waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Materials vollständig umgibt, mit einem Stauchwiderstand > 1 N bei 23 °C.
4. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin der Wert des Stauchwiderstandes im Bereich von 1 bis 10^6 N liegt, vorzugsweise bei 10 bis 10^5 N, weiter bevorzugt bei 10^2 bis 10^4 N, noch weiter bevorzugt bei 200 bis 5.000 N, jeweils gemessen bei 23 °C.
5. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 4, umfassend eine ganz oder teilweise wasserlösliche Umhüllung aus einem Material aus der Gruppe (gegebenenfalls teilweise acetalisierter) Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine, Cellulose und deren Derivate, Stärke und deren Derivate, Blends und Verbünde, anorganische Salze und Mischungen der genannten Materialien.
6. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 5, umfassend eine ganz wasserlösliche Umhüllung aus der Gruppe Kapsel aus Gelatine, vorzugsweise Weichgelatine, Beutel aus (gegebenenfalls teilweise acetal-

siertem) Polyvinylalkohol, Kugel aus (gegebenenfalls teilweise acetalisiertem) Polyvinylalkohol oder Gelatine, vorzugsweise Weichgelatine, oder einem anorganischen Salz oder einer Mischung anorganischer Salze.

7. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion nach Anspruch 5 oder Anspruch 6, worin die wasserlösliche Umhüllung weniger gut oder gar nicht wasserlösliche oder erst bei höher Temperatur wasserlösliche Bereiche und gut wasserlösliche oder bei niedriger Temperatur wasserlösliche Bereiche umfaßt.
8. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion nach Anspruch 7, worin die weniger gut wasserlöslichen Bereiche oder gar nicht wasserlöslichen Bereiche oder erst bei höherer Temperatur wasserlöslichen Bereiche der Umhüllung Bereiche aus einem Material sind, das chemisch im wesentlichen demjenigen der gut wasserlöslichen Bereiche oder bei niedrigerer Temperatur wasserlöslichen Bereiche entspricht, jedoch eine höhere Schichtdicke aufweist und/oder einen geänderten Polymerisationsgrad aufweist und/oder einen höheren Vernetzungsgrad aufweist und/oder einen höheren Acetalisierungsgrad aufweist und/oder einen Gehalt an wasserunlöslichen Salzkomponenten aufweist und/oder einen Gehalt an einem wasserunlöslichen Polymeren aufweist.
9. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 8, worin die ganz oder teilweise wasserlösliche Umhüllung eine oder mehrere waschaktive, spülaktive oder reinigungsaktive Komponenten eingearbeitet enthält, insbesondere solche Komponenten, die in Waschmitteln, Spülmitteln oder Reinigungsmitteln nur in geringen Mengen zugegen sind.
10. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 9, worin die flüssig-basierte Formulierung wenigstens eines waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Materials eine wasserarme Formulierung ist.
11. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 10, worin die wasserarme Formulierung ein Verdickungssystem umfaßt.

12. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion nach Anspruch 11, worin die wasserarme Formulierung als Verdickungssystem ein polymeres Verdickungsmittel und gegebenenfalls noch weitere zur Verdickung beitragende Komponenten umfaßt.
13. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 9, worin die flüssig-basierte Formulierung wenigstens eines waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Materials eine nicht-wäßrige bzw. im wesentlichen wasserfreie Formulierung ist, vorzugsweise eine weniger als 5 Gew.-% Wasser umfassende Formulierung ist, weiter bevorzugt eine 1 bis 3 Gew.-% Wasser umfassende Formulierung ist, am meisten bevorzugt eine wasserfreie Formulierung ist.
14. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 9 und 13, worin die nicht-wäßrige bzw. im wesentlichen wasserfreie Formulierung eine Aniontensid- und/oder Niotensid-haltige Formulierung ist.
15. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 9, 13 und 14, worin das/die Aniontensid(e) gewählt ist/sind aus der Gruppe der Sulfonate und Sulfate und deren Mischungen und/oder worin das/die Niotensid(e) gewählt ist/sind aus der Gruppe alkoxylierter Alkohole, alkoxylierter Fettsäurealkylester, Alkylglykoside und deren Mischungen.
16. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 15, worin die flüssig-basierten Formulierungen nicht-newtonisches Fließverhalten zeigen, bevorzugt thixotropes oder pseudoplastisches Fließverhalten zeigen.
17. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 16, worin die flüssig-basierten Formulierungen bei der Herstellung eine niedrige Viskosität aufweisen und danach einen Anstieg der Viskosität um mindestens 10 %, vorzugsweise um mindestens 50 %, weiter bevorzugt um mindestens 100 %, zeigen.
18. Verfahren zur Herstellung einer Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion, die eine ganz oder teilweise wasserlösliche Umhüllung in Kapselform, in Kugelform oder in Form eines Beutels umfaßt, die ihrerseits eine flüssig-basierte Formulierung

rung wenigstens eines waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Materials vollständig umgibt, umfassend die Schritte, daß man

- (a) wenigstens eine flüssige Komponente der flüssig-basierten Formulierung wenigstens eines waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Materials vorlegt und diese unter Aufbringen einer bestimmten Schergeschwindigkeit bewegt;
- (b) gegebenenfalls eine oder mehrere weitere flüssige Komponente(n) der flüssig-basierten Formulierung zusetzt;
- (c) in die so hergestellte flüssige Phase gegebenenfalls eine oder mehrere feste Komponente(n) der flüssig-basierten Formulierung einarbeitet und gegebenenfalls anschließend eine oder mehrere weitere feste und/oder flüssige Komponente(n) zusetzt und dabei eine bestimmte Schergeschwindigkeit beibehält; und
- (d) gegebenenfalls die nach Schritt (c) hergestellte flüssige Mischung sofort in die Umhüllung einbringt und diese um die flüssig-basierte Formulierung verschließt.

19. Verfahren nach Anspruch 18, worin man die nach Schritt (c) hergestellte flüssige Mischung erst mit zeitlicher Verzögerung in die Umhüllung einbringt und diese um die flüssig-basierte Formulierung verschließt.

20. Waschverfahren, insbesondere Verfahren zum maschinellen Waschen in einer handelsüblichen Waschmaschine, umfassend die Schritte, daß man

- (a) eine Waschmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 17 in die Waschmaschine, insbesondere in die Einspülkammer oder in die Waschtrommel, eingibt;
- (b) über die Zugabe von Wasser einen Kontakt zwischen der Waschmittel-Portion und der Waschflotte herstellt;
- (c) die gewünschten Waschbedingungen einstellt; und
- (d) bei Eintreten der gewünschten Bedingungen das/die waschaktive(n) Material(ien) der Waschmittel-Portion in die Waschflotte freisetzt und diese mit dem zu waschenden Gut in Kontakt bringt.

21. Spülverfahren, insbesondere Verfahren zum maschinellen Spülen in einer handelsüblichen Geschirrspülmaschine, umfassend die Schritte, daß man

- (a) eine Spülmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 17 in die Spülmaschine, insbesondere in die Einspülkammer oder in den Spülraum, eingibt;
- (b) über die Zugabe von Wasser einen Kontakt zwischen Spülmittel-Portion und der Spülflotte herstellt;
- (c) die gewünschten Spülbedingungen einstellt; und
- (d) bei Eintreten dieser Bedingungen das/die spülaktive(n) Material(ien) der Spülmittel-Portion in die Spülflotte freisetzt und diese mit dem zu spülenden Gut in Kontakt bringt.

22. Reinigungsverfahren, umfassend die Schritte, daß man

- (a) eine Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 17 in die Reinigungsflotte eingibt;
- (b) die gewünschten Reinigungsbedingungen einstellt; und
- (c) bei Eintreten dieser Bedingungen die reinigungsaktive(n) Material(ien) der Reinigungsmittel-Portion in die Reinigungsflotte freisetzt und diese mit dem zu reinigenden Gut in Kontakt bringt.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. Februar 2002 (21.02.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/14460 A3

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C11D 17/00, GEBERZAHN, Rainer [DE/DE]; Belmener Weg 21, 41515 Grevenbroich (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/09173 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, BR, CA, CN, CZ, DZ, HU, ID, IL, IN, JP, KR, MX, PL, RO, RU, SG, SI, SK, UA, US, ZA.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 8. August 2001 (08.08.2001) (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 10040724.2 17. August 2000 (17.08.2000) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): RIEBE, Hans-Jürgen [DE/DE]; Sprestrasse 40, 42697 Solingen (DE).
- (88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 10. Mai 2002
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: MECHANICALLY STABLE, LIQUID FORMULATION WASHING, RINSING OR CLEANING AGENT DOSES

(54) Bezeichnung: MECHANISCH STABILE, FLÜSSIG FORMULIERTE WASCHMITTEL-, SPÜLMITTEL- ODER REINIGUNGSMITTEL-PORTIONEN

(57) Abstract: The invention relates to a washing, rinsing or cleaning agent dose comprising a fully or partially water-soluble coating in the form of a capsule, a ball or a bag. Said coating completely surrounds a liquid-based formulation of at least one washing, rinsing or cleaning active ingredient having a crushing resistance of > 1 N at 23 °C. The invention also relates to a method for producing one such washing, rinsing or cleaning agent dose, in addition to a method for washing, rinsing or cleaning using said washing, rinsing or cleaning agent dose.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion, umfassend eine ganz oder teilweise wasserlösliche Umhüllung in Kapselform, Kugelform oder in Form eines Beutels, die eine flüssig-basierte Formulierung wenigstens eines waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Materials vollständig umgibt, mit einem Stauchwiderstand > 1 N bei 23 °C. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung einer derartigen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion sowie ein Waschverfahren, Spülverfahren oder Reinigungsverfahren unter Einsatz der obigen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion.

WO 02/14460 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/09173

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C11D17/00 C11D17/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 037 319 A (RUCK J BARRY ET AL) 14 March 2000 (2000-03-14) column 3, line 1 - line 18 column 4, line 50 - line 60 example 4	1-6, 9, 10, 13-15, 20-22
P, X	FR 2 796 651 A (YPLON S A) 26 January 2001 (2001-01-26) page 6, line 12 - line 15 page 9, line 19 - page 10, line 5 example 1 --- -/-	1-6, 10, 11, 13-16, 20-22

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *S* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 March 2002

Date of mailing of the international search report

13/03/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Richards, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/09173

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 94 04656 A (FUJII YASUYUKI ;KAO CORP (JP); NEBASHI TSUTOMU (JP); SAWADA MICHIT) 3 March 1994 (1994-03-03) claims 1-16; table 3 -----	1-22
P,A	DE 199 41 480 A (HENKEL KGAA) 8 March 2001 (2001-03-08) claims 1-27 -----	1-22
P,A	DE 199 61 661 A (HENKEL KGAA) 28 December 2000 (2000-12-28) claims 1-17 -----	1-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/09173

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6037319	A	14-03-2000	US 6136776 A	24-10-2000
FR 2796651	A	26-01-2001	GB 2358191 A	18-07-2001
			EP 1120459 A1	01-08-2001
			FR 2796651 A1	26-01-2001
WO 9404656	A	03-03-1994	EP 0656054 A1	07-06-1995
			WO 9404656 A1	03-03-1994
			JP 6116598 A	26-04-1994
DE 19941480	A	08-03-2001	DE 19941480 A1	08-03-2001
DE 19961661	A	28-12-2000	DE 19961661 A1	28-12-2000
			AU 5405300 A	31-01-2001
			AU 5815000 A	13-02-2001
			WO 0107551 A1	01-02-2001
			WO 0100781 A1	04-01-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/09173

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C11D17/00 C11D17/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 037 319 A (RUCK J BARRY ET AL) 14. März 2000 (2000-03-14) Spalte 3, Zeile 1 - Zeile 18 Spalte 4, Zeile 50 - Zeile 60 Beispiel 4 ---	1-6,9, 10, 13-15, 20-22
P,X	FR 2 796 651 A (YPLON S A) 26. Januar 2001 (2001-01-26) Seite 6, Zeile 12 - Zeile 15 Seite 9, Zeile 19 -Seite 10, Zeile 5 Beispiel 1 --- -/-	1-6,10, 11, 13-16, 20-22

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. März 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

13/03/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Richards, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In nationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/09173

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 94 04656 A (FUJII YASUYUKI ;KAO CORP (JP); NEBASHI TSUTOMU (JP); SAWADA MICHIT) 3. März 1994 (1994-03-03) Ansprüche 1-16; Tabelle 3 -----	1-22
P,A	DE 199 41 480 A (HENKEL KGAA) 8. März 2001 (2001-03-08) Ansprüche 1-27 -----	1-22
P,A	DE 199 61 661 A (HENKEL KGAA) 28. Dezember 2000 (2000-12-28) Ansprüche 1-17 -----	1-22

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/09173

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6037319 A	14-03-2000	US 6136776 A	24-10-2000
FR 2796651 A	26-01-2001	GB 2358191 A	18-07-2001
		EP 1120459 A1	01-08-2001
		FR 2796651 A1	26-01-2001
WO 9404656 A	03-03-1994	EP 0656054 A1	07-06-1995
		WO 9404656 A1	03-03-1994
		JP 6116598 A	26-04-1994
DE 19941480 A	08-03-2001	DE 19941480 A1	08-03-2001
DE 19961661 A	28-12-2000	DE 19961661 A1	28-12-2000
		AU 5405300 A	31-01-2001
		AU 5815000 A	13-02-2001
		WO 0107551 A1	01-02-2001
		WO 0100781 A1	04-01-2001

Mechanically Stable, Liquid Formulation Washing, Rinsing or Cleaning Agent Doses

This invention relates to mechanically stable portions of liquid laundry detergents, dishwashing detergents or cleaning compositions. More particularly, the present invention relates to portions of laundry detergents, dishwashing detergents or cleaning compositions in the form of
5 formulations which are liquid during production and packaging and which undergo an increase in viscosity with time, with the result that formulations accommodated in an envelope are mechanically stable by virtue of their thixotropic or pseudoplastic behavior.

Relatively high-viscosity detergents/cleaners and cosmetics have
10 become increasingly available in recent years, products of gel-like consistency being particularly favored by consumers. In the field of liquid detergents, relatively high viscosity gel-like products have the advantage that less nonaqueous solvent can be used in their production and that the resulting product can be applied to the laundry stains alone without
15 running. Conventional liquid detergents based on aqueous formulations are normally converted into relatively high viscosity products by the use of thickeners. Examples of such thickeners are agar agar, carrageen, tragacanth, gum arabic, alginates, pectins, polyoses, guar gum, locust bean gum, starch, dextrans, gelatin, casein, carboxymethyl cellulose and
20 cellulose ethers, hydroxyethyl and hydroxypropyl cellulose and the like, gum ethers, polyacrylic and polymethacrylic compounds, vinyl polymers, polycarboxylic acids, polyethers, polyimines, polyamides, polysilicic acids, clay minerals, such as montmorillonites, zeolites and silicas. The use of these thickeners for increasing viscosity in various liquids has been known
25 for some time. The use of polymers in liquid detergents is also well-known.

The incorporation of thickeners, such as those mentioned above for example, in liquid detergents only leads to stable gels beyond certain surfactant contents. Liquid detergents with surfactant contents below 35% by weight show phase separation or agglomeration after only a few days which is reflected in an opacity ("clouding") of the formulation. In addition, the viscosity of the products in question decreases, in some cases drastically, during storage. Since gel formation normally only occurs at surfactant contents above 35% by weight, high surfactant contents are therefore essential. Since relatively high viscosity liquid detergents are generally marketed in transparent bottles to emphasize their aesthetic features, the thickeners used also have to be stable to light because otherwise the polymers would be vulnerable to radical decomposition which would be reflected in destruction of the product color and – again - in unwanted "clouding".

Liquid detergents with viscosities of 500 to 20,000 mPas and preferably 2,000 to 10,000 mPas, in which lamellar surfactant droplets are dispersed in an aqueous electrolyte phase, are described in European patent application **EP-A 691 399** (Colgate). These detergents contain 10 to 45% by weight of surfactant(s), at least one builder and 0.01 to 5% by weight of a mercapto-end-capped polymer with an average molecular weight of 1,500 to 50,000 g/mol¹.

The use of boron compounds in water-based liquid detergents is described in **EP-A 381 262** (Unilever). These liquid detergents contain boron compounds and a polyol as an enzyme stabilizing system for a mixture of proteolytic and lipolytic enzymes, preferred stabilizing systems consisting of a sorbitol/borax mixture. There is no mention in the document in question of the viscosity and stability of the liquid detergents.

Liquid water-based detergent concentrates which retain or increase their viscosity on dilution with water are described in **EP-A 724 013** (Colgate). This effect is achieved by the use of two surfactants differing in

their resistance to electrolytes and by the addition of a dissolved electrolyte, the concentrate having a viscosity of less than 2,500 mPas and losing its micellar structure on dilution with water in favor of the formation of a lamellar phase.

- 5 International patent application **WO 96/01305** (Unilever) describes a water-based cleaner and liquid detergent which forms a microemulsion with particle sizes of 10 to 100 nm on dilution with at least twice the quantity of water. The detergent/cleaner contains 20 to 70% by weight of water, 15 to 40% by weight of a surfactant system containing at least one nonionic
10 surfactant from the group of alkoxyated alcohols and no more than 20% by weight of anionic, cationic, amphoteric or zwitterionic surfactant, 5 to 30% by weight of solvent and 5 to 20% by weight of water-insoluble oil.

None of the cited publications is concerned with the problem of providing portioned, relatively high viscosity liquid detergents which
15 guarantee a stable viscosity, do not lead to agglomeration ("clouding") or phase separation within a portion and keep their color stability under the influence of light.

Water-based, high-viscosity liquid laundry detergents in bulk form containing surfactants and other typical detergent ingredients and a
20 thickening system of polyurethanes or modified polyacrylates, a boron compound and one or more complexing agents, more particularly low molecular weight hydroxycarboxylic acids, are described in **WO 99/28430**. Portioned laundry detergents, dishwashing detergents or cleaners with thixotropic or pseudoplastic flow behavior of the washing-, dishwashing- or
25 cleaning-active components present therein are not mentioned in that document.

Water-based, high-viscosity liquid laundry detergents in bulk form containing surfactants and other typical detergent ingredients and a thickening system of a polymeric thickener or swelling agent, a boron
30 compound and one or more complexing agents, more particularly low

molecular weight hydroxycarboxylic acids, are described in **WO 99/27051**. Portioned laundry detergents, dishwashing detergents or cleaners with thixotropic or pseudoplastic flow behavior of the washing-, dishwashing- or cleaning-active components present therein are not mentioned in that
5 document.

WO 96/10072 and **WO 96/10073** (Procter & Gamble) describe surfactant preparations for treating heavily soiled laundry in the form of a stable suspension of a solid, substantially insoluble particulate material of an inorganic peroxy bleaching agent and an anionic surfactant in a
10 nonaqueous liquid phase of a fatty alcohol ethoxylate as nonionic surfactant and a water-free organic solvent of low polarity and a process for the production of this surfactant preparation in which the solid components are mixed into an intensively agitated mixture of the liquid components. For a water content of the suspension of < 5% by weight, the preparations
15 are said to have a viscosity of 300 to 5,000 cps (Brookfield; # 5 spindle, 50 r.p.m.) although there is no mention of non-newtonian behavior of the preparations.

EP-A 0 738 778 (Procter & Gamble) discloses nonaqueous liquid laundry detergent preparations in the form of stable suspensions of solid
20 particles of bleaching agents, bleach activators, alkalis, builders and anionic surfactants in nonaqueous mixtures of anionic surfactants (alkali metal or alkanolamine alkyl polyalkoxylates) and nonionic surfactants (polyhydroxyfatty acid amides) and organic diluents (alcohol alkoxylates and low-polarity organic solvents). **WO 97/00938** (Procter & Gamble)
25 describes nonaqueous liquid laundry detergent preparations in the form of stable dispersions of bleaching agents (for example peroxy bleaching agents) and optionally bleach activator and organic builders in nonaqueous mixtures of alkali metal salts of alkyl benzenesulfonates, fatty alcohol ethoxylates and nonpolar organic solvents. For a water content of the
30 suspension of < 5% by weight, the preparations are said to have a viscosity

of 300 to 5,000 cps (Brookfield; # 5 spindle, 50 r.p.m.) although there is no mention of non-newtonian behavior of the preparations.

WO 97/00936 and **WO 97/00937** (Procter & Gamble) describe nonaqueous (< 5% by weight water) surfactant preparations in the form of liquids, gels or pastes containing anionic and/or nonionic surfactants, nonaqueous organic diluents (for example fatty alcohol alkoxylates or nonpolar organic solvents) and polymers which remove clay soils (for example alkoxylated cationic diamines or polyamines [WO 97/00936] or bleaching agents and salts of divalent metals as bleach activator [WO 97/00937]). Surfactant preparations comparable in consistency containing alkalis, organic builders, etc. in liquid mixtures of anionic and nonionic surfactants and nonaqueous organic thickeners are described in **WO 97/02336** (Procter & Gamble). Changes in the viscosity of the preparations in response to shear forces applied to them are not mentioned in any of the cited documents.

WO 98/00507 to **WO 98/00512** and **WO 98/00514** to **WO 98/00517** (Procter & Gamble) describe various nonaqueous (< 5% by weight water) liquid laundry detergents in which solid components (bleaching agents, bleaching agent precursors, bleach activators, enzymes) are dispersed or suspended in water-free mixtures containing at least one surfactant and nonaqueous diluents or solvents. The viscosity behavior of such preparations is not discussed in any of the cited documents.

Preparations of the above-mentioned type were normally supplied to the consumer in containers holding relatively large quantities of liquid, such as plastic bottles for example. The preparations were then dosed as required (degree of soiling of the laundry, tableware or substrate, amount of laundry, tableware or substrate) or empirically in each individual case with suitable devices for measuring off quantities of liquid.

Water-free alcohol ether sulfates (isopropanolammonium ether sulfates) as constituents of highly concentrated detergent/cleaner systems

are disclosed in the article by U. Schoenkaes et al. entitled **“Water-free Alcohol Ether Sulfates – New Highly Active Surfactants for Superconcentrated Detergent Formulations”**. Such systems are described as showing excellent washing activity and are suitable for the
5 stable incorporation of bleaching agents and other water-sensitive laundry detergent, dishwashing detergent and cleaner components.

It is also stated that the formulations in question can be accommodated in water-soluble gelatin capsules or film bags and can thus be added to the washing, dishwashing or cleaning process as a “pre-
10 dosed” laundry, dishwashing or cleaning portion.

However, besides the disadvantages of possible chemical or physical instability of the constituents making up the particular portion, the detergent/cleaner portions in the form of capsules, balls or film bags described in the cited publication were also attended by the disadvantage
15 of mechanical instability. Capsules, balls or film bags with liquid contents packed in relatively large containers are always in danger of bursting under impact or under the weight of adjacent portions and leaking their liquid contents into the pack. Another disadvantage was that individual portions which were either dropped through carelessness or – when in the form of
20 balls – went out of control by rolling away or which were mechanically damaged – for example by children – leaked their liquid contents into the surrounding environment in the event of even the slightest damage. This was of course unwelcome and the lack of bursting resistance was the reason why many consumers rejected this new form of detergent/cleaner
25 portions.

It has now surprisingly been found that these disadvantages can be remedied by the provision of laundry detergent, dishwashing detergent or cleaner portions based on liquid formulations of washing-, dishwashing- or cleaning-active components, the formulations having a high viscosity.
30 According to the invention, particularly advantageous laundry detergent,

dishwashing detergent or cleaner portions are obtained in cases where the liquid formulations have a low viscosity during processing, for example during production from their washing-, dishwashing- or cleaning-active components, during stirring, during pumping and during filling of the envelopes (capsules, balls, bags) intended for the laundry detergent, dishwashing detergent or cleaner portions, but a high viscosity when the mechanical action is no longer applied. A thixotropic or pseudoplastic – in any event non-newtonian – behavior of the liquid formulations of washing-, dishwashing- or cleaning-active components unexpectedly leads to laundry detergent, dishwashing detergent or cleaner portions with distinctly improved functional properties.

Accordingly, the present invention relates to a laundry detergent, dishwashing detergent or cleaner portion comprising a completely or partly water-soluble envelope in the form of a capsule, which completely surrounds a liquid-based formulation of at least one washing-, dishwashing- or cleaning-active material, with a compression resistance of $> 1 \text{ N}$ at 23°C .

In an alternative embodiment, the present invention relates to a laundry detergent, dishwashing detergent or cleaner portion comprising a completely or partly water-soluble envelope in the form of a ball, which completely surrounds a liquid-based formulation of at least one washing-, dishwashing- or cleaning-active material, with a compression resistance of $> 1 \text{ N}$ at 23°C .

In another alternative embodiment, the present invention relates to a laundry detergent, dishwashing detergent or cleaner portion comprising a completely or partly water-soluble envelope in the form of a bag, which completely surrounds a liquid-based formulation of at least one washing-, dishwashing- or cleaning-active material, with a compression resistance of $> 1 \text{ N}$ at 23°C .

The present invention also relates to a process for the production of a laundry detergent, dishwashing detergent or cleaner portion comprising a

completely or partly water-soluble envelope in the form of a capsule, ball or bag which in turn completely surrounds a liquid-based formulation of at least one washing-, dishwashing- or cleaning-active material, characterized in that it comprises the steps of

5

- (a) initially introducing at least one liquid component of the liquid-based formulation of at least one washing-, dishwashing- or cleaning-active material and agitating it by application of a certain shear force;
- (b) optionally adding one or more other liquid component(s) of the liquid-based formulation;
- (c) optionally incorporating one or more solid component(s) of the liquid-based formulation in the liquid phase thus prepared and then optionally adding one or more other solid and/or liquid component(s) while maintaining a certain shear force; and
- (d) optionally introducing the liquid mixture prepared in step (c) immediately into the envelope and closing the envelope around the liquid-based formation.

The present invention also relates to a washing process, a dishwashing process and a cleaning process using the laundry detergent, dishwashing detergent and cleaner portions described in detail hereinafter.

A "laundry detergent, dishwashing detergent or cleaner portion (referred to in short as a detergent/cleaner portion)" in the context of the present invention is understood to be a dose of a laundry detergent, dishwashing detergent or cleaner which is sufficient for a washing, dishwashing or cleaning process taking place in an aqueous phase. This may be, for example, a machine washing, dishwashing or cleaning process carried out in commercially available washing, dishwashing or cleaning machines. However, the expression "detergent/cleaner portion" is also understood to encompass handwashing (carried out for example in a

handwashing basin or in a bowl) or manual dishwashing or cleaning carried out with a cleaning liquor in a vessel, such as a bucket, or any other washing, dishwashing or cleaning process. According to the invention, the detergent/cleaner portions are preferably used in machine washing,
5 dishwashing or cleaning processes.

A "laundry detergent part-portion" or "dishwashing detergent part-portion" or "cleaner part-portion" (referred to in short as a detergent/cleaner part-portion) in the context of the invention is understood to be part of a detergent/cleaner portion which is present in a phase separated from other
10 detergent/cleaner part-portions in spatial combination with other detergent/cleaner part-portions of the same detergent/cleaner portion and which is prepared by suitable measures in such a way that it can be introduced into the liquor separately from other part-portions of the same detergent/cleaner portion and optionally dissolved or suspended therein. A
15 detergent/cleaner part-portion can contain the same ingredients as another detergent/cleaner part-portion of the same detergent/cleaner portion. However, two detergent/cleaner part-portions of the same detergent/cleaner portion preferably contain different ingredients, more particularly different washing-, dishwashing or cleaning-active preparations.

20 According to the invention, the detergent/cleaner portions contain measured quantities of at least one washing-, dishwashing- or cleaning-active preparation, normally measured quantities of several washing-, dishwashing- or cleaning-active preparations. The portions may only contain washing-, dishwashing- or cleaning-active preparations having a
25 particular composition. According to the invention, however, several, normally at least two, washing-, dishwashing- or cleaning-active preparations differing in their composition are preferably present in the detergent/cleaner portions. The composition may differ both in regard to the concentration of the individual components of the washing-,
30 dishwashing or cleaning-active preparation (i.e. quantitatively) and/or in

regard to the nature of the individual components of the washing-, dishwashing- or cleaning-active preparation (i.e. qualitatively). In one particularly preferred embodiment, the components are adapted in regard to type and concentration to the functions the detergent/cleaner portions are intended to perform in the washing, dishwashing or cleaning process.

In the context of the present invention, the term "washing-active preparation" or "dishwashing-active preparation" or "cleaning-active preparation" is understood to apply to preparations, materials or components of any conceivable substances that are relevant to a washing, dishwashing or cleaning process. These are primarily the actual laundry or dishwashing detergents or cleaners themselves with their individual components explained in more detail hereinafter. These include such active ingredients as surfactants (anionic, nonionic, cationic and amphoteric surfactants), builders (inorganic and organic builders), bleaching agents (for example peroxo bleaching and chlorine bleaching agents), bleach activators, bleach stabilizers, bleach catalysts, enzymes, special polymers (for example those with cobuilder properties), redeposition inhibitors, dyes and perfumes, although the term is by no means confined to substances belonging to these groups.

However, constituents of such "washing-active preparations (materials, components)", dishwashing-active preparations (materials, components) or "cleaning-active preparations (materials, components)" can also include washing, dishwashing and cleaning aids. Examples of these are optical brighteners, UV absorbers, soil repellents, i.e. polymers which counteract resoiling of fibers or hard surfaces, and silver protectors. Laundry treatment compositions, such as fabric softeners, and dishwasher detergent additives, such as rinse agents, are also regarded as washing-active preparations and dishwashing-active preparations, respectively, in the context of the present invention.

The detergent/cleaner portion according to the invention comprises a completely or partly water-soluble envelope. According to the invention, the envelope is not confined to a particular shape. Basically, the shape of the envelope may be based on any Archimedean or Platonian bodies, i.e. three-dimensional shaped bodies. Examples of the shape of the envelope include capsules, cubes, spheres, oval shaped bodies, squares, cones, bars or bags. Blow moldings with one or more compartments which are described in co-pending patent application **DE 100 33 827.5** entitled "Compartmented blow molding" are also suitable envelopes for the washing-, dishwashing- or cleaning-active materials. In preferred embodiments of the invention, the envelopes are in the form of capsules (of the type also used, for example, in pharmacology for administering medicaments), balls or bags. Bags are preferably welded or bonded on at least one side, a water-soluble adhesive being used as the adhesive in particularly preferred embodiments of the invention.

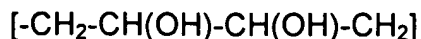
Suitable materials for the completely or partly water-soluble envelope are, basically, any materials which are capable of dissolving completely or partly under the given conditions of a washing, dishwashing or cleaning process (temperature, pH value, concentration of washing-active components) in aqueous phase. In a particularly preferred embodiment, the polymer materials may belong to the groups of (partly acetalized) polyvinyl alcohol, polyvinyl pyrrolidone, polyethylene oxide, gelatin, cellulose and cellulose derivatives, starch and starch derivatives, more particularly modified starches, and mixtures (polymer blends, composites, co-extrudates, etc.) of the materials mentioned. Gelatin and polyvinyl alcohols on their own and in combination with starch or modified starch are particularly preferred. Inorganic salts and mixtures thereof are also suitable materials for the at least partly water-soluble envelope.

Polyvinyl alcohols, referred to in short as PVALs, are polymers with the following general structure:



which also contain small numbers of structural units of the following type:

5



Since the corresponding monomer, vinyl alcohol, is not stable in free form, polyvinyl alcohols are produced via polymer-analog reactions by hydrolysis and - on an industrial scale - above all by alkali-catalyzed transesterification of polyvinyl acetates with alcohols (preferably methanol) in solution. PVALs with a predetermined residual percentage of acetate groups can also be obtained by these industrial processes.

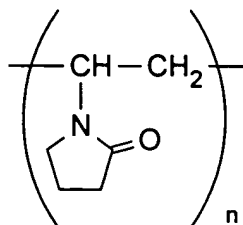
Commercially available PVALs (for example Mowiol® types, products of Hoechst) are marketed as white-yellowish powders or granules with degrees of polymerization of ca. 500 to 2,500 (corresponding to molecular weights of ca. 20,000 to 100,000 g/mol) and have different degrees of hydrolysis starting of, for example, 98-99 or 87-89 mol-%. Accordingly, they are partly saponified polyvinyl acetates with a residual content of acetyl groups of ca. 1-2 or 11-13 mol-%.

The solubility of PVAL in water can be reduced and thus selectively adjusted to required values by aftertreatment with aldehydes (acetalization), by complexing with Ni or Cu salts or by treatment with dichromates, boric acid, borax. Films of PVAL are largely impervious to gases, such as oxygen, nitrogen, helium, hydrogen, carbon dioxide, but are permeable to water vapor.

Examples of suitable water-soluble PVAL films are the PVAL films obtainable under the name of "SOLUBLON®" from Syntana Handelsgesellschaft E. Harke GmbH & Co. Their solubility in water can be very precisely adjusted and films of this product series soluble in water in

all the temperature ranges relevant to practical application are obtainable.

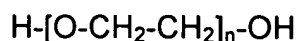
Polyvinyl pyrrolidones, referred to in short as PVPs, correspond to the following general formula:



5

PVPs are produced by radical polymerization of 1-vinyl pyrrolidone. Commercially available PVPs have molecular weights of ca. 2,500 to 750,000 g/mol and are commercially available as white hygroscopic powders or as aqueous solutions.

10 Polyethylene oxides, referred to in short as PEOXs, are polyalkylene glycols corresponding to the following general formula:



15 which are produced on an industrial scale by base-catalyzed polyaddition of ethylene oxide (oxirane) with ethylene glycol as starter molecule in systems generally containing small quantities of water. They have molecular weights in the range from ca. 200 to 5,000,000 g/mol, corresponding to degrees of polymerization n of ca. 5 to >100,000.

20 Polyethylene oxides have an extremely low concentration of reactive terminal hydroxy groups and possess only weak glycol properties.

Gelatin is a polypeptide (molecular weight ca. 15,000 - >250,000 g/mol) which is mainly obtained by hydrolysis of the collagen present in the skin and bones of animals under acidic or alkaline conditions. The amino acid composition of gelatin largely corresponds to that of the collagen from which it was obtained and varies according to its provenance. The use of
25 gelatin as a water-soluble capsule material is particularly widespread in

pharmacology (hard or soft gelatin capsules). Gelatin is rarely used in the form of films on account of its high price compared with the polymers mentioned above.

Other preferred detergent/cleaner portions according to the present
5 invention are those of which the pack consists of at least partly water-soluble film of at least one polymer from the group of starch and starch derivatives, cellulose and cellulose derivatives, more especially methyl cellulose and mixtures thereof.

Starch is a homoglycan in which the glucose units are attached by
10 α -glycoside bonds. Starch is made up of two components of different molecular weight, namely ca. 20-30% straight-chain amylose (molecular weight ca. 50,000 to 150,000) and 70-80% of branched-chain amylopectin (molecular weight ca. 300,000 to 2,000,000). Small quantities of lipids, phosphoric acid and cations are also present. Whereas the amylose – on
15 account of the bond in the 1,4-position – forms long, helical entwisted chains containing about 300 to 1,200 glucose molecules, the amylopectin chain branches through a 1,6-bond after – on average – 25 glucose units to form a branch-like structure containing about 1,500 to 12,000 glucose molecules. Besides pure starch, starch derivatives obtainable from starch
20 by polymer-analog reactions may also be used in accordance with the invention for the production of the water-soluble envelopes of the detergent/cleaner portions. Such chemically modified starches include, for example, products of esterification or etherification reactions in which hydroxy hydrogen atoms were substituted. However, starches in which the
25 hydroxy groups have been replaced by functional groups that are not attached by an oxygen atom may also be used as starch derivatives. The group of starch derivatives includes, for example, alkali metal starches, carboxymethyl starch (CMS), starch esters and ethers and amino starches.

Pure cellulose has the formal empirical composition $(C_6H_{10}O_5)_n$ and,
30 in formal terms, is a β -1,4-polyacetal of cellobiose which, in turn, is made

up of two molecules of glucose. Suitable celluloses consist of ca. 500 to 5,000 glucose units and, accordingly, have average molecular weights of 50,000 to 500,000. Other cellulose-based disintegrating agents which may be used in accordance with the present invention are cellulose derivatives
5 obtainable from cellulose by polymer-analog reactions. Such chemically modified celluloses include, for example, products of esterification or etherification reactions in which hydroxy hydrogen atoms were substituted. However, celluloses in which the hydroxy groups have been replaced by functional groups that are not attached by an oxygen atom may also be
10 used as cellulose derivatives. The group of cellulose derivatives includes, for example, alkali metal celluloses, carboxymethyl cellulose (CMC), cellulose esters and ethers and also aminocelluloses.

Preferred envelopes of at least partly water-soluble film consist of a polymer with a molecular weight in the range from 5,000 to 500,000 g/mol,
15 preferably in the range from 7,500 to 250,000 g/mol and more preferably in the range from 10,000 to 100,000 g/mol. The water-soluble film which forms the envelope has a thickness of 1 to 300 μm , preferably 2 to 200 μm , more preferably 5 to 150 μm and most preferably 10 to 100 μm .

These water-soluble films may be produced by various processes.
20 In principle, they may be produced by blowing, calendering and casting processes. In one preferred process, which starts out from a melt and uses a blowing mandrel, the films are blown with air to form a tube. In the calendering process, which is another preferred production process, the raw materials plasticized by suitable additives are sprayed to form the films.
25 It may be necessary in the calendering process to dry the films after spraying. In the casting process, which is another preferred production process, an aqueous polymer preparation is applied to a heatable drying roller, optionally cooled after evaporation of the water and the film formed is removed from the roller. This film may optionally be powdered before or
30 during its removal from the roller.

Other suitable materials for the envelope of the detergent/cleaner portion according to the invention are organic and/or inorganic salts. Examples of these salts are salts which can be made into an envelope, for example by crystallization, pressing, compacting or other suitable processes, and which dissolve sufficiently quickly in water or an aqueous liquor under the conditions of the washing, dishwashing or cleaning process. Ideally, salts which are also capable of performing other functions in a washing, dishwashing or cleaning process are used in particularly preferred embodiments of the invention,.

10 In a preferred embodiment of the invention, the envelope as a whole is soluble in water, i.e. dissolves completely when used as intended in washing, dishwashing or cleaning, for example in machine washing, dishwashing or cleaning, when the conditions envisaged for dissolving are established. Particularly preferred completely water-soluble envelopes are, 15 for example, capsules of gelatin, advantageously soft gelatin, or bags of (optionally partly acetalized) PVAL or balls of gelatin or (optionally partly acetalized) PVAL or of one or more organic and/or inorganic salts, preferably balls of soft gelatin. The main advantage of this embodiment is that the envelope dissolves at least partly in the 20 washing/dishwashing/cleaning liquor in a conveniently short time – for example a few seconds to 5 minutes – under precisely defined conditions and thus introduces its contents, i.e. the washing-, dishwashing- or cleaning-active material(s), into the liquor in accordance with requirements.

In another embodiment of the invention, which is also preferred by 25 virtue of advantageous properties, the water-soluble envelope comprises poorly water-soluble or completely water-insoluble regions or regions which only dissolve in water at elevated temperature and readily water-soluble regions or regions which dissolve in water at low temperatures. In other words, the envelope does not consist of a single material with the same 30 solubility in water throughout, but of materials differing in their solubility in

water. In this connection, readily water-soluble regions are to be distinguished on the one hand from less readily water-soluble, poorly water-soluble or completely water-insoluble regions or, on the other hand, from regions where solubility in water only reaches the required value at elevated temperature or at a different pH or at a modified electrolyte concentration. The effect of this can be that, when used as intended under adjustable conditions, certain regions of the envelope dissolve while other regions remain intact. This results in an envelope provided with pores or holes into which water and/or liquor can penetrate, dissolve washing-, dishwashing- or cleaning-active ingredients and release them from the envelope. Envelope systems in the form of multicompartment bags or in the form of blow moldings disposed in one another (for example balls: "onion system") can also be similarly provided. Systems with controlled release of the washing-, dishwashing- or cleaning-active ingredients can be produced in this way.

The invention is not limited in any way in regard to the formation of such systems. Thus, envelopes can be provided in which a single polymer material comprises small regions of incorporated compounds (for example salts) which dissolve in water more quickly than the polymer material. On the other hand, several polymer materials differing in their solubility in water can be mixed (polymer blend) so that, under defined conditions, the polymer material dissolving more quickly is disintegrated by water or by the liquor more quickly than the more slowly dissolving polymer material.

In a particularly preferred embodiment of the invention, the poorly water-soluble or completely water-insoluble regions of the envelope or the regions which only dissolve in water at elevated temperature consist of a material which, chemically, substantially corresponds to that of the readily water-soluble regions or the regions which dissolve in water at relatively low temperatures, but which has a greater layer thickness and/or a modified degree of polymerization of the same polymer and/or a higher

degree of crosslinking of the same polymer structure and/or a higher degree of acetalization (in the case of PVAL) and/or a content of water-insoluble salt components and/or a content of a water-insoluble polymer. Even allowing for the fact that the envelope does not dissolve completely,
5 detergent/cleaner portions according to the invention with advantageous properties in terms of the release of the washing-, dishwashing- or cleaning-active components into the particular liquor can be provided in this way.

Another embodiment of the invention, which is also preferred by
10 virtue of its advantageous properties, are detergent/cleaner portions in which the completely or partly water-soluble envelope contains one or more incorporated washing-, dishwashing- or cleaning-active components, more particularly components which are only present in small quantities in laundry detergents, dishwashing detergents or cleaners. Examples of such
15 components are bleaching agents or at least partial amounts thereof, bleach activators, enzymes, dyes, perfumes, optical brighteners and/or sol repellents and other components of the detergent/cleaner portions.

According to the invention, the completely or partly water-soluble envelope of the detergent/cleaner portions according to the invention
20 completely surrounds a liquid-based formulation of at least one washing-, dishwashing- or cleaning-active material. In the context of the invention, "liquid-based" is intended to mean that the formulation of a washing-, dishwashing- or cleaning-active material or several washing-, dishwashing- or cleaning-active materials, at least during its production, is a formulation
25 produced on the basis of liquid components, as explained in detail in the following, even if this formulation contains relatively large quantities of solid components (suspended or dispersed) and/or, after production, undergoes an increase in viscosity in the absence of shear forces, for example of at least 10%, preferably of at least 50% and more preferably of at least 100%,
30 so that it can no longer be described as "liquid" in the narrower sense.

Liquid-based formations of the detergent/cleaner portions according to the invention completely surrounded by the envelopes may be either low-water formulations or substantially water-free formulations. Low-water formulations contain water as an essential component in a quantity of, for example, $\leq 15\%$ by weight, based on the weight of all components of the formulation. On the other hand, nonaqueous or substantially water-free formulations only contain water in small quantities, preferably in quantities of $< 5\%$ by weight and more preferably in quantities of 1 to 3% by weight, based on the weight of all components of the formulation, nonaqueous or substantially water-free formulations being particularly preferred.

With both the low-water and the water-free systems, the formulations contain surfactant(s), anionic, nonionic, cationic and/or amphoteric surfactants being used. Mixtures of anionic and nonionic surfactants are preferred from the performance perspective. Such mixtures should contain more nonionic surfactant than anionic surfactant. The total surfactant content of the detergent/cleaner portions is preferably above 30% by weight, based on the liquid laundry detergent as a whole.

The nonionic surfactants used are preferably alkoxyated, advantageously ethoxylated, more particularly primary alcohols preferably containing 8 to 18 carbon atoms and an average of 1 to 12 mol ethylene oxide (EO) per mol alcohol, in which the alcohol residue may be linear or, preferably, 2-methyl-branched or may contain linear and methyl-branched residues in the form of the mixtures typically present in oxoalcohol residues. However, alcohol ethoxylates containing linear residues of alcohols of native origin with 12 to 18 carbon atoms, for example coconut oil fatty alcohol, palm oil fatty alcohol, tallow fatty alcohol or oleyl alcohol, and an average of 2 to 8 EO per mol alcohol are particularly preferred. Preferred ethoxylated alcohols include, for example, C_{12-14} alcohols containing 3 EO, 4 EO or 7EO, C_{9-11} alcohols containing 7 EO, C_{13-15} alcohols containing 3 EO, 5 EO, 7 EO or 8 EO, C_{12-18} alcohols containing 3

EO, 5 EO or 7 EO and mixtures thereof, such as mixtures of C₁₂₋₁₄ alcohol containing 3 EO and C₁₂₋₁₈ alcohol containing 7 EO. The degrees of ethoxylation mentioned are statistical mean values which, for a special product, may be either a whole number or a broken number. Preferred alcohol ethoxylates have a narrow homolog distribution (narrow range ethoxylates, NRE). In addition to these nonionic surfactants, fatty alcohols containing more than 12 EO may also be used. Examples of such fatty alcohols are tallow fatty alcohols containing 14 EO, 25 EO, 30 EO or 40 EO. Nonionic surfactants containing EO and PO groups together in the molecule may also be used in accordance with the invention. Block copolymers containing EO-PO block units or PO-EO block units and also EO-PO-EO copolymers and PO-EO-PO copolymers may be used. Mixed-alkoxylated nonionic surfactants in which EO and PO units are distributed statistically rather than in blocks may of course also be used. Products such as these can be obtained by the simultaneous action of ethylene and propylene oxide on fatty alcohols.

In addition, alkyl glycosides corresponding to the general formula RO(G)_x, where R is a primary linear or methyl-branched, more particularly 2-methyl-branched, aliphatic radical containing 8 to 22 and preferably 12 to 18 carbon atoms and G stands for a glucose unit containing 5 or 6 carbon atoms, preferably for glucose, may be used as further nonionic surfactants. The degree of oligomerization x, which indicates the distribution of monoglycosides and oligoglycosides, is a number of 1 to 10 and preferably a number of 1.2 to 1.4.

Another class of preferred nonionic surfactants which may be used either as sole nonionic surfactant or in combination with other nonionic surfactants are alkoxylated, preferably ethoxylated or ethoxylated and propoxylated, fatty acid alkyl esters preferably containing 1 to 4 carbon atoms in the alkyl chain, more especially the fatty acid methyl esters which are described, for example, in Japanese patent application JP 58/217598

or which are preferably produced by the process described in International patent application **WO-A-90/13533**.

Nonionic surfactants of the amine oxide type, for example N-cocoalkyl-N,N-dimethylamine oxide and N-tallowalkyl-N,N-dihydroxyethyl-
 5 amine oxide, and the fatty acid alkanolamide type are also suitable. The quantity in which these nonionic surfactants are used is preferably no more than the quantity in which the ethoxylated fatty alcohols are used and, more preferably, no more than half that quantity.

Other suitable surfactants are polyhydroxyfatty acid amides
 10 corresponding to formula (I):



in which RCO is an aliphatic acyl group containing 6 to 22 carbon atoms, R¹ is hydrogen, an alkyl or hydroxyalkyl group containing 1 to 4 carbon atoms and [Z¹] is a linear or branched polyhydroxyalkyl group containing 3 to 10 carbon atoms and 3 to 10 hydroxyl groups. The polyhydroxyfatty acid
 20 amides are known substances which may normally be obtained by reductive amination of a reducing sugar with ammonia, an alkylamine or an alkanolamine and subsequent acylation with a fatty acid, a fatty acid alkyl ester or a fatty acid chloride.

The group of polyhydroxyfatty acid amides also includes compounds
 25 corresponding to formula (II):



in which R is a linear or branched alkyl or alkenyl group containing 7 to 12 carbon atoms, R¹ is a linear, branched or cyclic alkylene group or an arylene group containing 2 to 8 carbon atoms and R² is a linear, branched

or cyclic alkyl group or an aryl group or an oxyalkyl group containing 1 to 8 carbon atoms, C₁₋₄ alkyl or phenyl groups being preferred, and [Z²] is a linear polyhydroxyalkyl group, of which the alkyl chain is substituted by at least two hydroxyl groups, or alkoxyated, preferably ethoxyated or propoxyated, derivatives of that group.

[Z²] is preferably obtained by reductive amination of a sugar, for example glucose, fructose, maltose, lactose, galactose, mannose or xylose. The N-alkoxy- or N-aryloxy-substituted compounds may then be converted into the required polyhydroxyfatty acid amides by reaction with fatty acid methyl esters in the presence of an alkoxide as catalyst, for example in accordance with the teaching of International patent application **WO-A-95/07331**.

The nonionic surfactant content of preferred formulations is in the range from 5 to 95% by weight, preferably in the range from 10 to 60% by weight and more particularly in the range from 15 to 50% by weight, based on the formulation as a whole.

Suitable anionic surfactants are, for example, those of the sulfonate and sulfate type. Suitable surfactants of the sulfonate type are preferably C₉₋₁₃ alkyl benzenesulfonates, olefin sulfonates, i.e. mixtures of alkene and hydroxyalkane sulfonates, and the disulfonates obtained, for example, from C₁₂₋₁₈ monoolefins with an internal or terminal double bond by sulfonation with gaseous sulfur trioxide and subsequent alkaline or acidic hydrolysis of the sulfonation products. Other suitable surfactants of the sulfonate type are the alkane sulfonates obtained from C₁₂₋₁₈ alkanes, for example by sulfochlorination or sulfoxidation and subsequent hydrolysis or neutralization. The esters of α -sulfofatty acids (ester sulfonates), for example the α -sulfonated methyl esters of hydrogenated coconut oil, palm kernel oil or tallow fatty acids, are also suitable.

Other suitable anionic surfactants are sulfonated fatty acid glycerol esters. Fatty acid glycerol esters in the context of the present invention are

the monoesters, diesters and triesters and mixtures thereof which are obtained where production is carried out by esterification of a monoglycerol with 1 to 3 mol fatty acid or in the transesterification of triglycerides with 0.3 to 2 mol glycerol. Preferred sulfonated fatty acid glycerol esters are the
5 sulfonation products of saturated fatty acids containing 6 to 22 carbon atoms, for example caproic acid, caprylic acid, capric acid, myristic acid, lauric acid, palmitic acid, stearic acid or behenic acid.

Preferred alk(en)yl sulfates are the alkali metal salts and, in particular, the sodium salts of the sulfuric acid semiesters of C_{12-18} fatty
10 alcohols, for example cocofatty alcohol, tallow fatty alcohol, lauryl, myristyl, cetyl or stearyl alcohol, or C_{10-20} oxoalcohols and the corresponding semiesters of secondary alcohols with the same chain length. Other preferred alk(en)yl sulfates are those with the chain length mentioned which contain a synthetic, linear alkyl chain based on a petrochemical and
15 which are similar in their degradation behavior to the corresponding compounds based on oleochemical raw materials. C_{12-16} alkyl sulfates, C_{12-15} alkyl sulfates and C_{14-15} alkyl sulfates are preferred from the point of view of washing technology. Other suitable anionic surfactants are 2,3-alkyl sulfates which may be produced, for example, in accordance with US
20 **3,234,258** or US **5,075,041** and which are commercially obtainable as products of the Shell Oil Company under the name of DAN®.

The sulfuric acid monoesters of linear or branched C_{7-21} alcohols ethoxylated with 1 to 6 moles of ethylene oxide, such as 2-methyl-branched C_{9-11} alcohols containing on average 3.5 moles of ethylene oxide (EO) or
25 C_{12-18} fatty alcohols containing 1 to 4 EO, are also suitable. In view of their high foaming capacity, they are only used in relatively small quantities, for example in quantities of 1 to 5% by weight, in cleaning compositions.

Other suitable anionic surfactants are the salts of alkyl sulfosuccinic acid which are also known as sulfosuccinates or as sulfosuccinic acid
30 esters and which represent monoesters and/or diesters of sulfosuccinic

acid with alcohols, preferably fatty alcohols and, more particularly, ethoxylated fatty alcohols. Preferred sulfosuccinates contain C₈₋₁₈ fatty alcohol residues or mixtures thereof. Particularly preferred sulfosuccinates contain a fatty alcohol residue derived from ethoxylated fatty alcohols which, considered in isolation, represent nonionic surfactants (for a description, see below). Of these sulfosuccinates, those of which the fatty alcohol residues are derived from narrow-range ethoxylated fatty alcohols are particularly preferred. Alk(en)yl succinic acid preferably containing 8 to 18 carbon atoms in the alk(en)yl chain or salts thereof may also be used.

Other suitable anionic surfactants are, in particular, soaps. Suitable soaps are saturated fatty acid soaps, such as the salts of lauric acid, myristic acid, palmitic acid, stearic acid, hydrogenated erucic acid and behenic acid, and soap mixtures derived in particular from natural fatty acids, for example coconut oil, palm kernel oil or tallow fatty acids.

The anionic surfactants, including the soaps, may be present in the form of their sodium, potassium or ammonium salts and as soluble salts of organic bases, such as mono-, di- or triethanolamine for example. The anionic surfactants are preferably present in the form of their ammonium salts, more particularly their ammonium salts with at least one long-chain alkyl group or alkanolamine group at the ammonium nitrogen.

The anionic surfactant content of preferred detergent/cleaner portions is in the range from 5 to 95% by weight, preferably in the range from 10 to 60% by weight and more particularly in the range from 15 to 50% by weight, based on the portion as a whole.

In addition to the one or more surfactant(s), the detergent/cleaner portions according to the invention – whether or not they contain water or are low in water or substantially water-free – may contain other ingredients which further improve the performance and/or aesthetic properties of the formulation. According to the invention, preferred detergent/cleaner portions contain one or more substances from the group of builders,

bleaching agents, bleach activators, enzymes, electrolytes, nonaqueous solvents, pH adjusters, perfumes, perfume carriers, fluorescent whitening agents, dyes, hydrotropes, foam inhibitors, silicone oils, redeposition inhibitors, optical brighteners, discoloration inhibitors, shrinkage inhibitors, 5 anti-crease agents, dye transfer inhibitors, antimicrobial agents, germicides, fungicides, antioxidants, corrosion inhibitors, antistatic agents, ironing aids, waterproofing and impregnating agents, swelling and non-slip agents and UV absorbers.

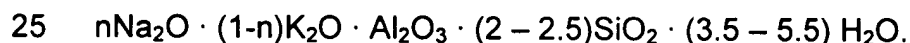
Builders which may be present in the detergent/cleaner portions 10 according to the invention include, in particular, silicates, aluminium silicates (more particularly zeolites), carbonates, salts of organic di- and polycarboxylic acids and mixtures thereof.

Suitable crystalline layer-form sodium silicates correspond to the general formula $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$, where M is sodium or hydrogen, x is a 15 number of 1.9 to 4 and y is a number of 0 to 20, preferred values for x being 2, 3 or 4. Crystalline layer silicates such as these are described, for example, in European patent application **EP-A-0 164 514**. Preferred crystalline layer silicates corresponding to the above formula are those in which M is sodium and x assumes the value 2 or 3. Both β - and δ -sodium 20 disilicates $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y \text{H}_2\text{O}$ are particularly preferred, β -sodium disilicate being obtainable, for example, by the process described in International patent application **WO-A- 91/08171**.

Other useful builders are amorphous sodium silicates with a modulus ($\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ ratio) of 1:2 to 1:3.3, preferably 1:2 to 1:2.8 and more 25 preferably 1:2 to 1:2.6 which dissolve with delay and exhibit multiple wash cycle properties. The delay in dissolution in relation to conventional amorphous sodium silicates can have been obtained in various ways, for example by surface treatment, compounding, compacting or by overdrying. In the context of the invention, the term "amorphous" is also understood to 30 encompass "X-ray amorphous". In other words, the silicates do not

produce any of the sharp X-ray reflexes typical of crystalline substances in X-ray diffraction experiments, but at best one or more maxima of the scattered X-radiation which have a width of several degrees of the diffraction angle. However, particularly good builder properties may even
5 be achieved where the silicate particles produce crooked or even sharp diffraction maxima in electron diffraction experiments. This may be interpreted to mean that the products have microcrystalline regions between 10 and a few hundred nm in size, values of up to at most 50 nm and, more particularly, up to at most 20 nm being preferred. So-called X-
10 ray amorphous silicates such as these, which also dissolve with delay in relation to conventional waterglasses, are described for example in German patent application **DE-A-44 00 024**. Compacted amorphous silicates, compounded amorphous silicates and overdried X-ray-amorphous silicates are particularly preferred.

15 The finely crystalline, synthetic zeolite containing bound water used in accordance with the invention is preferably zeolite A and/or zeolite P. Zeolite MAP® (Crosfield) is a particularly preferred P-type zeolite. However, zeolite X and mixtures of A, X and/or P are also suitable. According to the invention, it is also possible to use, for example, a
20 commercially obtainable co-crystallizate of zeolite X and zeolite A (ca. 80% by weight zeolite X) which is marketed by CONDEA Augusta S.p.A. under the name of VEGOBOND AX® and which may be described by the following formula:



The zeolite may be used as a spray-dried powder or even as an undried suspension still moist from its production. If the zeolite is used in the form of a suspension, the suspension may contain small additions of nonionic
30 surfactants as stabilizers, for example 1 to 3% by weight, based on zeolite,

of ethoxylated C₁₂₋₁₈ fatty alcohols containing 2 to 5 ethylene oxide groups, C₁₂₋₁₄ fatty alcohols containing 4 to 5 ethylene oxide groups or ethoxylated isotridecanols. Suitable zeolites have a mean particle size of less than 10 μm (volume distribution, as measured by the Coulter Counter Method) and
5 contain preferably 18 to 22% by weight and more preferably 20 to 22% by weight of bound water.

The generally known phosphates may of course also be used as builders providing their use should not be avoided on ecological grounds. The sodium salts of the orthophosphates, the pyrophosphates and, in
10 particular, the tripolyphosphates are particularly suitable.

Among the compounds yielding H₂O₂ in water which serve as bleaching agents, sodium perborate tetrahydrate and sodium perborate monohydrate are particularly important. Other useful bleaching agents are, for example, sodium percarbonate, peroxyphosphates, citrate perhy-
15 drates and H₂O₂-yielding peracidic salts or peracids, such as perbenzoates, peroxophthalates, diperazelaic acid, phthaliminoperacid or diperdodecane dioic acid.

In order to obtain an improved bleaching effect where washing is carried out at temperatures of 60°C or lower, bleach activators may be
20 incorporated in the laundry detergent portions according to the invention. The bleach activators may be compounds which form aliphatic peroxocarboxylic acids containing preferably 1 to 10 carbon atoms and more preferably 2 to 4 carbon atoms and/or optionally substituted perbenzoic acid under perhydrolysis conditions. Substances bearing O-
25 and/or N-acyl groups with the number of carbon atoms mentioned and/or optionally substituted benzoyl groups are suitable. Preferred bleach activators are polyacylated alkylenediamines, more particularly tetraacetyl ethylenediamine (TAED), acylated triazine derivatives, more particularly 1,5-diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazine (DADHT), acylated
30 glycolurils, more particularly tetraacetyl glycoluril (TAGU), N-acylimides,

more particularly N-nonanoyl succinimide (NOSI), acylated phenol sulfonates, more particularly n-nonanoyl or isononanoyloxybenzene-sulfonate (n- or iso-NOBS), carboxylic anhydrides, more particularly phthalic anhydride, acylated polyhydric alcohols, more particularly triacetin,
5 ethylene glycol diacetate and 2,5-diacetoxy-2,5-dihydrofuran, and triethylacetyl citrate (TEAC).

In addition to or instead of the conventional bleach activators mentioned above, so-called bleach catalysts may also be incorporated in the deterative preparations for the detergent/cleaner portions. Bleach
10 catalysts are bleach-boosting transition metal salts or transition metal complexes such as, for example, manganese-, iron-, cobalt-, ruthenium- or molybdenum-salen complexes or carbonyl complexes. Manganese, iron, cobalt, ruthenium, molybdenum, titanium, vanadium and copper complexes with nitrogen-containing tripod ligands and cobalt-, iron-, copper- and
15 ruthenium-amine complexes may also be used as bleach catalysts.

Suitable enzymes are, in particular, those from the classes of hydrolases, such as proteases, esterases, lipases or lipolytic enzymes, amylases, cellulases or other glycosyl hydrolases and mixtures thereof. All these hydrolases contribute to the removal of stains, such as protein-
20 containing, fat-containing or starch-containing stains, and discoloration in the washing process. In addition, cellulases and other glycosyl hydrolases can contribute towards color retention and towards increasing fabric softness by removing pilling and microfibrils. Oxidoreductases may also be used for bleaching and for inhibiting dye transfer. Enzymes obtained from
25 bacterial strains or fungi, such as *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Coprinus cinereus* and *Humicola insolens* are particularly suitable. Proteases of the subtilisin type are preferably used, proteases obtained from *Bacillus lentus* being particularly preferred. Of particular interest for the detergent/cleaner portions according to the
30 invention are enzyme mixtures, for example of protease and amylase or

protease and lipase or lipolytic enzymes or protease and cellulase or of cellulase and lipase or lipolytic enzymes or of protease, amylase and lipase or lipolytic enzymes or protease, lipase or lipolytic enzymes and cellulase, but especially protease- and/or lipase-containing mixtures or mixtures with
5 lipolytic enzymes. Examples of such lipolytic enzymes are the known cutinases. Peroxidases or oxidases have also been successfully used in some cases. Suitable amylases include in particular α -amylases, isoamylases, pullanases and pectinases. Preferred cellulases are cellobio-
10 hydrolases, endoglucanases and β -glucosidases, which are also known as cellobiases, and mixtures thereof. Since the various cellulase types differ in their CMCase and avicelase activities, the desired activities can be established by mixing the cellulases in the appropriate ratios.

The enzymes may be adsorbed to supports and/or encapsulated in membrane materials to protect them against premature decomposition or
15 may even be encapsulated in the water-soluble envelopes according to the invention. The percentage content of enzymes, enzyme mixtures or enzyme granules may be, for example, about 0.1 to 5% by weight and is preferably from 0.12 to about 2% by weight.

Various salts may be used as electrolytes from the group of
20 inorganic salts. Preferred cations are the alkali metals and alkaline earth metals; preferred anions are the halides and sulfates. From the production point of view, it is preferred to use NaCl or $MgCl_2$ in the formulations according to the invention. The percentage electrolyte content of the formulations according to the invention is normally 0.5 to 5% by weight.

25 Nonaqueous solvents which may be used in the detergent/cleaner portions according to the invention belong, for example, to the group of monohydric or polyhydric alcohols, alkanolamines and glycol ethers providing they are miscible with water in the concentration range indicated. The solvents are preferably selected from ethanol, n- or i-propanol,
30 butanols, glycol, propane or butane diol, glycerol, diglycol, propyl or butyl

diglycol, hexylene glycol, ethylene glycol methyl ether, ethylene glycol ethyl ether, ethylene glycol propyl ether, ethylene glycol mono-n-butyl ether, diethylene glycol methyl ether, diethylene glycol ethyl ether, propylene glycol methyl, ethyl or propyl ether, dipropylene glycol monomethyl or
5 monoethyl ether, diisopropylene glycol monomethyl or monoethyl ether, methoxy, ethoxy or butoxy triglycol, 1-butoxyethoxy-2-propanol, 3-methyl-3-methoxybutanol, propylene glycol-t-butyl ether. N-butoxypropoxypropanol and mixtures of these solvents. Nonaqueous solvents may be used in the in the detergent/cleaner portions according to the invention in quantities of
10 0.5 to 90% by weight, preferably below 80% by weight and more preferably below 70% by weight.

In order to bring the pH value of the formulations according to the invention into the required range, it may be advisable to use pH adjusters. Suitable pH regulators are any known acids and alkalis providing their use
15 is not inappropriate for applicational or ecological reasons or on consumer protection grounds. The pH adjusters are normally used in quantities of no more than 2% by weight of the total formulation.

In order to improve their aesthetic impression, the detergent/cleaner portions according to the invention may be colored with suitable dyes.
20 Preferred dyes, which are not difficult for the expert to choose, have high stability in storage, are not affected by the other ingredients of the detergents or by light and do not have any pronounced substantivity for textile fibers so as not to color them.

Foam inhibitors suitable for use in the detergent/cleaner portions according to the invention are, for example, soaps, paraffins and silicone
25 oils optionally applied to carrier materials..

Suitable redeposition inhibitors - also known as soil repellents - are, for example, nonionic cellulose ethers, such as methyl cellulose and methyl hydroxypropyl cellulose containing 15 to 30% by weight of methoxyl groups
30 and 1 to 15% by weight of hydroxypropoxyl groups, based on the nonionic

cellulose ether, and the polymers of phthalic acid and/or terephthalic acid known from the prior art or derivatives thereof, more particularly polymers of ethylene terephthalates and/or polyethylene glycol terephthalates or anionically and/or nonionically modified derivatives thereof. Of these, the
5 sulfonated derivatives of phthalic acid and terephthalic acid polymers are particularly preferred.

Optical brighteners (so-called whiteners) may be added to the laundry detergent portions according to the invention to eliminate discoloration and yellowing of the treated laundry. These substances are
10 absorbed onto the fibers and produce a brightening and fake bleaching effect by converting invisible ultraviolet radiation into visible longer-wave light, the ultraviolet radiation absorbed from the sunlight being reflected as a pale bluish fluorescence and giving pure white with the yellow of the discolored or yellowed laundry. Suitable compounds belong, for example,
15 to the classes of 4,4'-diamino-2,2'-stilbene disulfonic acids (flavonic acids), 4,4'-distyryl biphenyls, methyl umbelliferones, coumarins, dihydroquinolines, 1,3-diaryl pyrazolines, naphthalic acid imides, benzoxazole, benzisoxazole and benzimidazole systems and the heterocycle-substituted pyrene derivatives. The optical brighteners are normally used in quantities
20 of 0.05 to 0.3% by weight, based on the final detergent.

The function of discoloration inhibitors is to keep the soil detached from the fibers suspended in the wash liquor and thus to prevent the soil from being re-absorbed by the washing. Suitable discoloration inhibitors are water-soluble, generally organic colloids, for example glue, gelatin,
25 salts of ether sulfonic acids of starch or cellulose or salts of acidic sulfuric acid esters of cellulose or starch. Water-soluble polyamides containing acidic groups are also suitable for this purpose. Soluble starch preparations and other starch products than those mentioned above, for example degraded starch, aldehyde starches, etc., may also be used.
30 Polyvinyl pyrrolidone is also suitable. However, cellulose ethers, such as

carboxymethyl cellulose (sodium salt), methyl cellulose, hydroxyalkyl cellulose, and mixed ethers, such as methyl hydroxyethyl cellulose, methyl hydroxypropyl cellulose, methyl carboxymethyl cellulose and mixtures thereof, in quantities of 0.1 to 5% by weight, based on the detergent, are preferably used. Discoloration inhibitors based on optionally modified polyacrylates and copolymers thereof may also be used for the purposes of the invention

Since flat textiles, particularly of Reyon®, rayon staple, cotton and blends thereof, can show a tendency to crease because the individual fibers are sensitive to sagging, folding, pressing and squeezing transversely of the fiber direction, the laundry detergents according to the invention may contain synthetic anti-crease agents. These include, for example, synthetic products based on fatty acids, fatty acid esters, fatty acid amides, alkylol esters, alkylol amides or fatty alcohols mostly reacted with ethylene oxide or products based on lecithin or modified phosphoric acid esters.

For protection against microorganisms, the detergent/cleaner portions according to the invention may contain antimicrobial agents. Depending on the antimicrobial spectrum and the action mechanism, antimicrobial agents are classified as bacteriostatic agents and bactericides, fungistatic agents and fungicides, etc. Important representatives of these groups are, for example, benzalkanolium chlorides, alkylaryl sulfonates, halophenols and phenol mercuriacetate. However, the detergents according to the invention may also be completely free from these compounds.

In order to prevent unwanted changes to the detergent/cleaner portions and/or the treated fabrics caused by the effect of oxygen and other oxidative processes, the formulations may contain antioxidants. This class of compounds includes, for example, substituted phenols, hydroquinones, pyrocatechols and aromatic amines and also organic sulfides, polysulfides,

dithiocarbamates, phosphites and phosphonates.

Increased wearing comfort can be obtained from the additional use of antistatic agents which may be additionally incorporated in the laundry detergent portions according to the invention. Antistatic agents increase surface conductivity and thus provide for the improved dissipation of any charges developed. External antistatic agents are generally substances containing at least one hydrophilic molecule ligand and form a more or less hygroscopic film on the surface. These generally interfacially active antistatic agents may be divided into nitrogen-containing antistatics (amines, amides, quaternary ammonium compounds), phosphorus-containing antistatics (phosphoric acid esters) and sulfur-containing antistatics (alkyl sulfonates, alkyl sulfates). External antistatics are described, for example, in patent applications **FR 1 156 513**, **GB 873,214** and **GB 839,407**. The lauryl (or stearyl) dimethyl benzylammonium chlorides disclosed therein are suitable as antistatics for textiles or as a detergent additive, a conditioning effect additionally being obtained.

In order to improve the water absorption capacity and the rewettability of the treated textiles and to make them easier to iron, silicone derivatives, for example, may be used in the laundry detergent portions according to the invention. These silicone derivatives additionally improve the rinse-out behavior of the portions according to the invention by virtue of their foam-inhibiting properties. Preferred silicone derivatives are, for example, polydialkyl and alkylaryl siloxanes where the alkyl groups contain 1 to 5 carbon atoms and are completely or partly fluorinated. Preferred silicones are polydimethyl siloxanes which may optionally be derivatized and are then aminofunctional or quaternized or bear Si-OH, Si-H and/or Si-Cl bonds. The preferred silicones have viscosities at 25°C of 100 to 100,000 mPas and may be used in quantities of 0.2 to 5% by weight, based on the detergent as a whole.

Finally, the formulations according to the invention may also contain

UV filters which are adsorbed onto the treated textiles and which improve the fastness of the fibers to light. Compounds which show these desirable properties are, for example, the compounds and derivatives of benzo-phenone with substituents in the 2- and/or 4-position which act through
5 radiationless deactivation. Also suitable are substituted benzotriazoles, 3-phenyl-substituted acrylates (cinnamic acid derivatives), optionally with cyano groups in the 2-position, salicylates, organic Ni complexes and natural substances, such as umbelliferone and the body's own urocanic acid.

10 In order to avoid the decomposition of certain detergent ingredients catalyzed by heavy metals, heavy metal complexing agents may be used. Suitable heavy metal complexing agents are, for example, the alkali metal salts of ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA) or nitrilotriacetic acid (NTA) or derivatives thereof and alkali metal salts of anionic
15 polyelectrolytes, such as polymaleates and polysulfonates.

A preferred class of complexing agents are the phosphonates which are present in preferred detergent/cleaner portions in quantities of 0.01 to 1.5% by weight, preferably 0.02 to 1% by weight and more preferably 0.03 to 0.5% by weight. These preferred compounds include in particular
20 organophosphonates such as, for example, 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid (HEDP), aminotri(methylene phosphonic acid) (ATMP), diethylenetriamine penta(methylene phosphonic acid) (DTPMP or DETPMP) and 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid (PBS-AM), which are mostly used in the form of their ammonium or alkali metal salts.

25 In other preferred embodiments of the detergent/cleaner portions according to the invention, the low-water formulations includes a thickening system which may consist of one or more component(s). Normally, one component is a polymeric thickener. These organic high molecular weight compounds, which are also known as swelling agents and which take up
30 liquids and swell in the process and, finally, change into viscous, true or

colloidal solutions, belong to the groups of natural polymers, modified natural polymers and fully synthetic polymers.

Naturally occurring polymers which may be used as thickeners in accordance with the invention are, for example, agar agar, carrageen,
5 tragacanth, gum arabic, alginates, pectins, polyoses, guar gum, locust bean gum, starch, dextrans, gelatin and casein.

Modified natural materials belong above all to the group of modified starches and celluloses, of which carboxymethyl cellulose and cellulose
10 ethers, hydroxyethyl cellulose and hydroxypropyl cellulose and also gum ethers are mentioned as examples.

A large group of thickeners which are widely used in various fields of application are the fully synthetic polymers, such as polyacrylic and poly-
methacrylic compounds, vinyl polymers, polycarboxylic acids, polyethers,
polyimines, polyamides and polyurethanes.

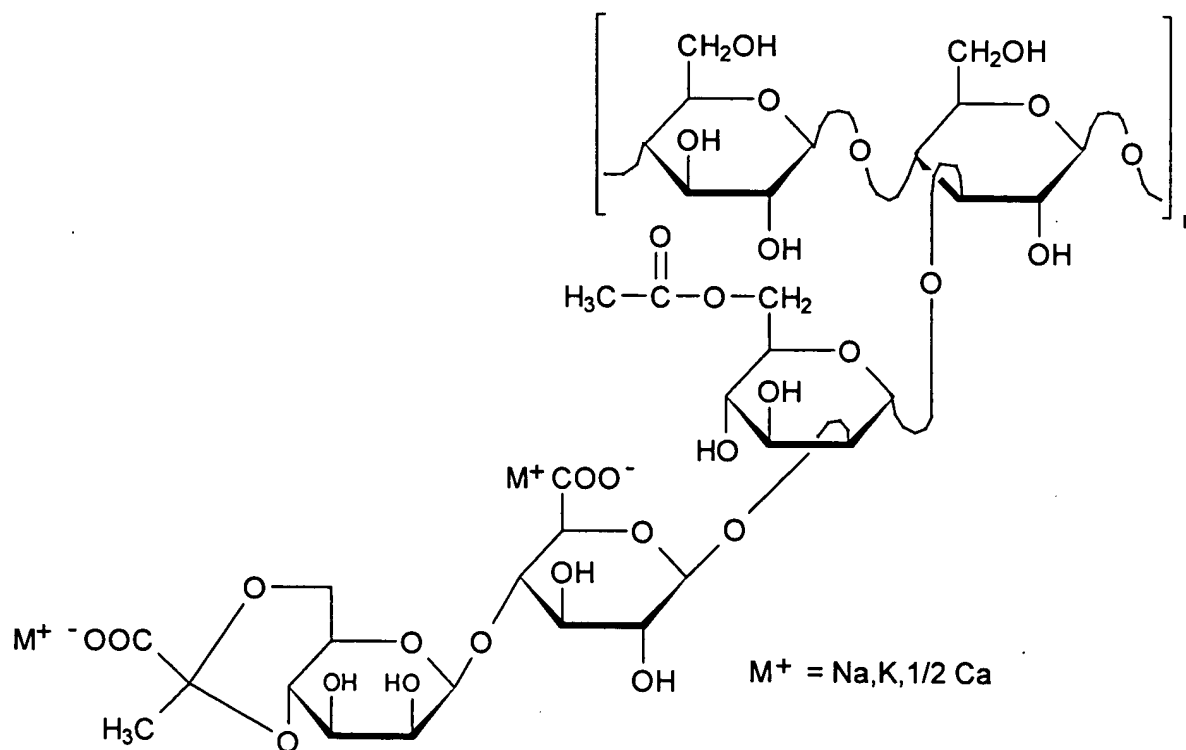
15 Thickeners from the classes of compounds mentioned are commercially obtainable and are marketed, for example, under the names of Acusol® 820 (methacrylic acid (stearyl alcohol-20 EO) ester/acrylic acid copolymer, 30% in water; Rohm & Haas), Dapral® GT 282 S (alkyl poly-
glycol ether; Akzo), Deuterol® Polymer-11 (dicarboxylic acid copolymer;
20 Schöner GmbH), Deuteron® XG (anionic heteropolysaccharide based on β -D-glucose, D-mannose, D-glucuronic acid; Schöner GmbH), Deuteron® XN (nonionic polysaccharide; Schöner GmbH), Dicrylan® Verdicker-O (ethylene oxide adduct, 50% in water/isopropanol; Pfersse Chemie), EMA® 81 and EMA® 91 (ethylene/maleic anhydride copolymer; Monsanto),
25 Verdicker-QR-1001 (polyurethane emulsion, 19-21% in water/diglycol ether; Rohm & Haas), Mirox®-AM (anionic acrylic acid/acrylate copolymer dispersion, 25% in water; Stockhausen), SER-AD-FX-1100 (hydrophobic urethane polymer; Servo Delden), Shellflo® S (high molecular weight polysaccharide, stabilized with formaldehyde; Shell) and Shellflo® XA (xanthan
30 biopolymer, stabilized with formaldehyde; Shell).

Preferred low-water formulations contain 0.01 to 4% by weight, preferably 0.1 to 3% by weight and more preferably 0.4 to 1.5% by weight of a polysaccharide as one component of the thickening system.

A polymeric thickener preferably used is xanthan, a microbial anionic heteropolysaccharide which is produced by *Xanthomonas campestris* and a few other species under aerobic conditions and which has a molecular weight of 2 to 15 million g/mol. Xanthan consists of a chain with β -1,4-glucose (cellulose) with side chains. The structure of the sub-groups consists of glucose, mannose, glucuronic acid, acetate and pyruvate, the number of pyruvate units determining the viscosity of the xanthan.

Xanthans and modified xanthans may be used with particular advantage by virtue of their high stability to acids and oxidation.

Xanthan may be described by the following formula:



Basic unit of xanthan

Preferred water-based formulations of the detergent/cleaner portions contain - based on the detergent as a whole - 0.01 to 4% by weight, preferably 0.1 to 3% by weight and more particularly 0.4 to 1.5% by weight of xanthan as component a) of the thickening system.

Other components of the thickening system are described in the prior art literature, for example in WO 99/27051 where the second component of the thickening system is a boron compound which is used in quantities of 0.5 to 7% by weight. Examples of boron compounds which may be used in accordance with the invention are boric acid, boron oxide, alkali metal borates, such as ammonium, sodium and potassium ortho-, meta- and pyro-borates, borax in its various stages of hydration and polyborates, such as alkali metal pentaborates for example. Organoboron compounds, such as esters of boric acid, may also be used. Preferred liquid detergent portions contain 0.0001 to 5% by weight, preferably 0.001 to 4% by weight and more particularly 0.01 to 3% by weight of a boron compound.

The detergent/cleaner portions according to the invention may contain 0 to 20% by weight of a complexing agent as a third component of the thickening system. Complexing agents in the context of the invention are understood to be low molecular weight hydroxycarboxylic acids, such as citric acid, tartaric acid, malic acid or gluconic acid or salts thereof.

Particularly preferred liquid detergent portions contain citric acid or sodium citrate as component c) of the thickening system, preferred liquid detergent portions being characterized in that they contain 1.0 to 15.0% by weight, preferably 2.0 to 10.0% by weight and more particularly 2.0 to 7.0% by weight sodium citrate.

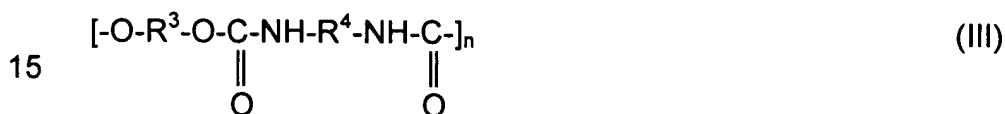
Another thickening system is described in **WO 99/28430** and consists of (based on the formulation of the detergent/cleaner portion)

- a) 0.2 to 5% by weight of a polyurethane or a modified polyacrylate,
- b) 0.5 to 7% by weight of a boron compound and
- c) 1 to 8% by weight of a complexing agent,

5 components (b) and (c) corresponding qualitatively and, optionally, quantitatively to the components of the thickening system described above.

The first component of the thickening system is a polyurethane or a modified polyacrylate which is used in quantities of 0.2 to 5% by weight, based on the portion as a whole.

10 Polyurethanes are produced by polyaddition from dihydric and higher alcohols and isocyanates and may be described by general formula (III):



in which R^3 is a low molecular weight or polymeric diol residue, R^4 is an aliphatic or aromatic group and n is a natural number. R^3 is preferably a
 20 linear or branched C_{2-12} alk(en)yl group, although it may also be a residue of a higher alcohol, so that crosslinked polyurethanes are formed which differ from general formula (III) above in the fact that other $-O-CO-NH$ groups are attached to the substituent R^3 .

Technically important PURs are produced from polyester and/or
 25 polyether diols and, for example, from 2,4- or 2,6-toluene diisocyanate (TDI, $R^4 = C_6H_3-CH_3$), 4,4'-methylene di(phenyl isocyanate) (MDI, $R^4 = C_6H_4-CH_2-C_6H_4$) or hexamethylene diisocyanate [HMDI, $R^4 = (CH_2)_6$].

Commercially available polyurethane-based thickeners are marketed, for example, under the names of Acrysol® PM 12 V (mixture of 3-5%
 30 modified starch and 14-16% PUR resin in water; Rohm & Haas), Borchigel® L75-N (nonionic PUR dispersion, 50% in water; Borchers),

Coatex® BR-100-P (PUR dispersion, 50% in water/butyl glycol; Dimed),
 Nopco® DSX-1514 (PUR dispersion, 40% in water/butyl triglycol; Henkel-
 Nopco), Verdicker QR 1001 (20% PUR emulsion in water/diglycol ether;
 Rohm & Haas) and Rilanit® VPW-3116 (PUR dispersion, 43% in water;
 5 Henkel).

Preferred detergent/cleaner portions contain 0.01 to 4% by weight,
 preferably 0.1 to 3% by weight and more particularly 0.5 to 1.5% by weight
 of a polyurethane.

Optionally modified polyacrylates which may be used in accordance
 10 with the present invention are derived, for example, from acrylic acid or
 methacrylic acid and may be described by general formula (IV):

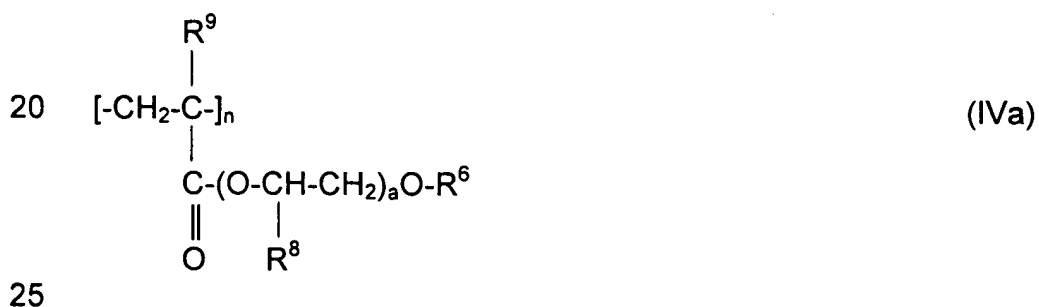


in which R⁵ represents H or a branched or unbranched C₁₋₄ alk(en)yl group,
 X represents N-R⁷ or O, R⁶ is an optionally alkoxylated, branched or
 unbranched, optionally substituted C₈₋₂₂ alk(en)yl group, R⁷ represents H or
 has the same meaning as R⁶ and n is a natural number. Modified poly-
 25 acrylates such as these are generally esters or amides of acrylic acid or of
 an α-substituted acrylic acid. Of these polymers, those in which R³
 represents H or a methyl group are preferred. Among the polyacrylamides
 (X = N-R⁵), both mono- (R⁵ = H) and di- (R⁵ = R⁴) -N-substituted amide
 structures are possible, the two hydrocarbon radicals attached to the
 30 nitrogen atom being selected independently of one another from optionally
 alkoxylated branched or unbranched C₈₋₂₂ alk(en)yl radicals. Among the
 polyacrylates (X = O), those in which the alcohol was obtained from natural

or synthetic fats or oils and is additionally alkoxyated, preferably ethoxylated, are preferred. Preferred degrees of alkoxylation are from 2 to 30, degrees of alkoxylation of 10 to 15 being particularly preferred.

Since the polymers suitable for use in accordance with the invention
 5 are technical compounds, the designation of the groups attached to X represents a statistical mean value which, in the individual case, can vary in regard to chain length or degree of alkoxylation. Formula (IV) merely indicates formulae for idealized homopolymers. However, copolymers in which the percentage content of monomer units corresponding to formula
 10 (IV) is at least 30% by weight may also be used in accordance with the present invention. For example, copolymers of modified polyacrylates and acrylic acid or salts thereof which also contain acidic H atoms or basic -COO) groups may also be used.

According to the invention, preferred modified polyacrylates are
 15 polyacrylate/polymethacrylate copolymers which correspond to formula (IVa):



in which R⁶ is a preferably unbranched, saturated or unsaturated C₈₋₂₂ alk(en)yl group, R⁸ and R⁹ independently of one another represent H or CH₃, the degree of polymerization n is a natural number and the degree of alkoxylation a is a natural number of 2 to 30 and preferably 10 to 20. R⁶ is
 30 preferably a fatty alcohol moiety obtained from natural or synthetic sources, the fatty alcohol in turn preferably being ethoxylated (R⁸ = H).

Products corresponding to formula (IVa) are commercially obtainable, for example, under the name of Acusol® 820 (Rohm & Haas) in

the form of 30% by weight dispersions in water. In the commercial product mentioned, R^6 is a stearyl group, R^8 is a hydrogen atom, R^9 is H or CH_3 and the degree of ethoxylation a is 20.

Preferred detergent/cleaner portions contain 0.01 to 4% by weight, preferably 0.1 to 3% by weight and more particularly 0.5 to 2.0% by weight, based on the formulation as whole, of a modified polyacrylate corresponding to formula (IV).

Other thickening systems are possible and may be used on their own or in the form of mixtures with other systems for the purposes of the invention.

In cases where the formulation of the washing-, dishwashing- or cleaning-active materials is a low-water or water-free formulation, this low-water or water-free formulation preferably contains a material comprising one or more anionic surfactant(s) and/or one or more nonionic surfactant(s) for adjusting its rheological parameters. In a particularly preferred embodiment, the anionic surfactant(s) is/are selected from the group of sulfonates and sulfates and mixtures thereof and/or the nonionic surfactant(s) is/are selected from the group of alkoxylated alcohols, alkoxylated fatty acid alkyl esters, alkyl glycosides and mixtures thereof.

The groups of compounds mentioned were described in detail in the foregoing.

In low-water or substantially water-free formulations of washing-, dishwashing or cleaning-active materials which are present in the detergent/cleaner portions according to the invention, the isopropanolammonium ether sulfates according to the above-cited article by U. Schoenkaes et al. entitled "Water-free Alcohol Ether Sulfates – New Highly Active Surfactants for Superconcentrated Detergent Formulations" may preferably be used as anionic surfactants, optionally in the presence of other anionic and/or nonionic surfactants. Of these isopropanolammonium ether sulfates, monoisopropanolammonium ether sulfate (MIPA ether

sulfate) and triisopropanolammonium ether sulfate (TIPA ether sulfate) are particularly preferred by virtue of their excellent anionic surfactant properties.

Polymers with a thickening effect are also used with advantage in
5 low-water or substantially water-free systems. Such polymers may also be used as associative thickeners. These polymers may be, for example, but do not have to be, acrylate-based polymers, some of which may have relatively high molecular weights of $> 1,000,000$ g/mol. They are used in quantities of 0.01 to 10% by weight, for example in quantities of 0.5 to 4%
10 by weight, in the washing-, dishwashing- or cleaning-active formulations. Suitable products are, for example, the products marketed by Rohm & Haas under the name of Acusol®, which are predominantly polyacrylates with different degrees of alkylation or crosslinking or hydrophobicized nonionic polyols, or the products marketed by B.F. Goodrich under the name of Carbopol®, which are polyacrylates or copolymers of acrylic acid and alkylated (preferably C_5 - C_{10} -alkylated) acrylic acids, or the products
15 marketed by B.F. Goodrich under the name of Pemulen®, which are high molecular weight acrylic acid copolymers of the acrylate/ C_{10} - C_{30} alkyl acrylate crosspolymer type. Besides the above-mentioned associative
20 thickeners, polyacrylate or polyurethane thickeners, which enable the viscosity to be adjusted by another mechanism (i.e. non-associative) in the presence of small quantities of water, may also be used in water-free or substantially water-free systems.

According to the invention, detergent/cleaner portions in which the
25 liquid-based formulations show non-newtonian flow behavior, preferably thixotropic or pseudoplastic flow behavior, are also preferred. In particularly preferred embodiments of the portions, the liquid-based formulations have a low viscosity, for example a viscosity of 10 to 50 mPa·s, during production and a higher viscosity, for example of 10 to
30 100,000 mPa·s, preferably in the range from 100 to 20,000 mPa·s and

more particularly in the range from 200 to 10,000 mPa·s, during storage, etc. In the case of clear systems, viscosity can be lower than in systems where solid components (whose presence is reflected in clouding) are present. The latter systems regularly thicken to a greater extent ("set") in storage and can even assume a paste-like consistency.

Detergent/cleaner portions according to the invention present, for example in the form of capsules, balls or bags show high mechanical stability (according to their particular shape), with the result that they burst far more rarely. Mechanical stability can be measured as compression resistance by methods known per se (described in more detail in the Examples). Compression resistance is generally defined as the resistance which the shaped body offers to the pressure of a punch applied to it (under standardized conditions) and, as mentioned above, depends on the shape of the portion and also on the strength of its ingredients, on the temperature and optionally on other parameters. Detergent/cleaner portions according to the invention present in the form of capsules have a compression resistance of > 1 N at 23°C, preferably in the range from 1 to 10^6 N at 23°C, more preferably in the range from 10 to 10^5 N at 23°C and most preferably in the range from 10^2 to 10^4 N at 23°C. Detergent/cleaner portions according to the invention present in the form of balls have a compression resistance of > 1 N at 23°C, preferably in the range from 1 to 10^6 N at 23°C, more preferably in the range from 10 to 10^5 N at 23°C and most preferably in the range from 10^2 to 10^4 N at 23°C. Detergent/cleaner portions according to the invention present in the form of bags have a compression resistance of > 1 N at 23°C, preferably in the range from 1 to 10^6 N at 23°C, more preferably in the range from 10 to 10^5 N at 23°C and most preferably in the range from 10^2 to 10^4 N at 23°C.

The liquid-based formulations of at least one washing-, dishwashing- or cleaning-active material accommodated in the envelopes of the detergent/cleaner portions may be clear solutions of one or more washing-,

dishwashing- or cleaning-active component(s) or microemulsions. According to the invention, however, the liquid-based formulations may contain one or more suspended or dispersed solids, particularly when low-water or substantially water-free formulations are used. This is an
5 advantage over the prior art because water-sensitive components of washing-, dishwashing- or cleaning active materials can be kept stable and uniformly distributed in the liquid phase and problems to do with activity reductions do not arise.

Basically, the process for the production of the detergent/cleaner
10 portions is not subject to any limitations. It is normally carried out simply by mixing the constituents in stirred tank reactors, any water, nonaqueous solvents and liquid surfactant(s) present preferably being introduced first and the other constituents being added in portions. There is no need for separate heating during production. If it is required, the temperature of the
15 mixture should not exceed 80°C.

In a preferred embodiment of the invention, the process for the production of a laundry detergent, dishwashing detergent or cleaner portion comprising a completely or partly water-soluble envelope in the form of a capsule, ball or bag which in turn completely surrounds a liquid-based
20 formulation of at least one washing-, dishwashing- or cleaning-active material comprises the steps of

- (a) initially introducing at least one liquid component of the liquid-based formulation of at least one washing-, dishwashing- or cleaning-active
25 material and agitating it by application of a certain shear force;
- (b) optionally adding one or more other liquid component(s) of the liquid-based formulation;
- (c) optionally incorporating one or more solid component(s) of the liquid-based formulation in the liquid phase thus prepared and then
30 optionally adding one or more other solid and/or liquid component(s)

while maintaining a certain shear force; and

- (d) optionally introducing the liquid mixture prepared in step (c) immediately into the envelope and closing the envelope around the liquid-based formation.

5

Alternatively, the liquid mixture prepared in step (c) is introduced belatedly into the envelope which is then closed around the liquid-based formulation.

- In a particularly advantageously embodiment, the certain shear force which is applied to the liquid-based formulation of at least one washing-, dishwashing- or cleaning-active material to incorporate the remaining (more particularly solid) components in this formulation and which is expressed hear as the shear rate may be $> 0.01 \text{ min}^{-1}$ and is preferably in the range from 0.1 to 50,000 min^{-1} , more preferably in the range from 5 to 20,000 min^{-1} and most preferably in the range from 30 to 10,000 min^{-1} .

The present invention also relates to a laundry washing process, more particularly a process for washing laundry in a commercially available washing machine, comprising the steps of

- (a) introducing a laundry detergent portion according to the above detailed description into the washing machine, more particularly into the dispensing compartment or into the washing drum;
- (b) establishing contact between the laundry detergent portion and the wash liquor through the addition of water;
- (c) establishing the required washing conditions and
- (d) with the required conditions in place, releasing the washing-active material(s) of the laundry detergent portion into the wash liquor and bringing it/them into contact with the laundry to be washed.

- The present invention also relates to a dishwashing process, more

particularly a process for machine dishwashing in a commercially available dishwashing machine, comprising the steps of

- 5 (a) introducing a dishwashing detergent portion according to the above detailed description into the dishwashing machine, more particularly into the dispensing compartment or into the tank;
- (b) establishing contact between the dishwashing detergent portion and the wash liquor through the addition of water;
- (c) establishing the required dishwashing conditions and
- 10 (d) with the required conditions in place, releasing the dishwashing-active material(s) of the dishwashing detergent portion into the wash liquor and bringing it/them into contact with the tableware to be cleaned.

15 The present invention also relates to a cleaning process, characterized comprising the steps of

- (a) introducing a cleaner portion according to the above detailed description into the cleaning liquor,
- 20 (b) establishing the required cleaning conditions and
- (c) with these conditions in place, releasing the cleaning-active material(s) of the cleaner portion into the cleaning liquor and bringing it/them into contact with the item(s) to be cleaned.

25 In addition to the applications mentioned above, the portions according to the invention may also be used for other applications. For example, they may also be used as cleaners for lavatory cisterns for releasing a cleaner and disinfectant, optionally continuously, into the flushing water or as cleaners for pipes, etc. For special applications, such
30 cleaners may also contain gas-releasing systems (for example an acid,

such as citric acid, with a carbonate, such as sodium carbonate for example).

The following Examples are intended to illustrate the invention without limiting it in any way.

- 5 The strength of detergent/cleaner portions according to the invention was determined by the following standardized method:

 The determination was carried out with a Zwick 1425 universal testing machine.

- At least 10 samples of each sort were tested. In general, the
10 samples were tested immediately after conditioning. However, preliminary storage under various climatic conditions can be carried out on request.

 Before testing or preliminary storage, all bags were examined for damage. In addition, the gross weight of the samples was determined.

- The samples were conditioned for at least 24 hours before each test.
15 The test was carried out in a standard conditioning atmosphere of 23°C/50% relative humidity.

- The test specimens were thoroughly tested in a plastic bag as spray protection. The thickness of the constituent material of this bag should be at least 100 µm. For testing, the film bag was placed centrally on the lower
20 base plate in the spray protection bag. The lower base plate was located vertically below the upper base plate.

- The compression press was adjusted to a compression rate of 10 mm/min. Testing was then started. The force [N] applied to the bag at the moment of bursting was printed out on the connected printer.

- 25 The bursting strength is expressed in N. The tensile stress is expressed in N /cm².

- Besides the compressive strength, the filled area of the bag is also required for this purpose. This is calculated from the height and width of the whole bag minus the welding or sealing seams. The two internal
30 dimensions were measured to an accuracy of 0.1 cm and the area was

calculated.

Examples 1 to 7

The formulations listed in Table 1 below were prepared by stirring together the liquid components introduced first and the optionally finely ground solid components subsequently added. Washing- or dishwashing-active formulations according to the invention were thus produced. The viscosities were measured by the Brookfield method.

Conventional gelatin washing balls (mnufacturer: SwissCaps) were filled with the formulations prepared in accordance with Table 1.

Table 1.

Formulation Examples for water-free liquid laundry detergents as a filling for washing balls

Formulation No.	1	2	3	4	5	6	7
ABS powder	-	20	15.5	17.5	20	25	-
Sulfofon 1218 G	-	-	-	-	-	-	1.5
Lutensol AO 7	-	-	-	-	10	-	-
Lutensol AO 5	-	-	-	-	15	-	-
Lutensol AO 3	-	-	-	-	10	-	-
Dehydol LT 7	-	35	27.6	5.2	-	-	-
Dehydol LS 5	38	-	-	-	-	28	-
Dehypon LS 54	17.73	21.85	-	-	19	-	-
Dehypon LS 52 R	-	-	-	-	-	-	61.6
Genapol UD-079	-	-	-	25	-	-	-
Tixogel MP 250	-	-	-	-	-	-	0.6
Propylene carbonate	1.14	0.92	-	-	0.8	-	1.8
Thixatrol Plus	0.29	0.23	-	-	0.2	-	-
Perborate monohydrate	15	-	19.3	18.2	-	-	14
TAED granules	5	-	-	-	-	-	5.5
Triacetin	-	-	-	-	-	24	-
Triethyl acetyl citrate	-	-	22.1	21.5	-	-	-
Trisodium citrate, water-free	15	10	-	-	-	-	10
Na SKS 6	-	-	6.9	-	-	10.3	-

Soda	-	-	-	-	13.2	-	-
Sokalan CP 5	3.2	5.2	5.5	5.8	5	5.5	-
Turpinal 2 NZ	1	1.2	1.1	1.2	1.2	1	1
Velvetol 251C	-	-	-	-	-	-	0.2
Tinosorb FD	-	-	0.1	-	-	-	-
Tinopal CBS-X	0.1	0.1	-	0.1	0.1	0.1	0.1
VP 1132	0.5	0.5	0.3	0.5	0.5	0.5	0.5
Perfume	+	+	+	+	+	+	+
Protease	+	+	-	+	+	+	+
Amylase	+	+	-	+	+	+	+
Dye	+	+	-	+	+	+	+
Residual salts	to 100	to 100	to 100	to 100	to 100	to 100	to 100
Viscosities in mPa·s							
After production							
1 r.p.m.	-	24600	14400	20400	7300	18800	-
5 r.p.m.	6600	8840	7240	7800	3260	9840	8660
20 r.p.m.	2520	4470	4350	4030	2020	1340	2900
After storage for 1 wk./RT							
1 r.p.m.	-	23200	13200	21800	-	35600	-
Compression resistance at 23°C (in N)							
	99.1	129.7	118.6	109.5	85.4	96.8	95.2

Explanations of the trade names used in Examples 1 and 2:

ABS powder: alkyl benzenesulfonate, 90% (Unger)

Sulfofon 1218 G: C₁₂₋₁₈ fatty alcohol sulfate granules (Cognis)

Lutensol AO7: C₁₃₋₁₅ oxoalcohol ethoxylate + 7 mol EO

Lutensol AO 5: C₁₃₋₁₅ oxoalcohol ethoxylate + 5 mol EO

Lutensol AO 3: C₁₃₋₁₅ oxoalcohol ethoxylate + 3 mol EO

Dehydol LT 7: C₁₂₋₁₈ fatty alcohol ethoxylate + 7 mol EO (Cognis)

Dehydol LS 5: C₁₂₋₁₄ fatty alcohol ethoxylate + 5 mol EO (Cognis)

Dehypon LS54: C₁₂₋₁₄ fatty alcohol ethoxylate/propoxylate + 5 mol EO and 4 mol PO (Cognis)

Dehypon LS 52 R: C₁₂₋₁₄ fatty alcohol ethoxylate/propoxylate random + 5 mol EO and 4 mol PO (Cognis)

Genapol UD-79: C₁₁ oxoalcohol ethoxylate + 7 mol EO (Clariant)

Tixogel MP 250: organically modified layered silicate (Südchemie)

Thixatrol Plus: diamine wax mixture (Rheox)

TAED: tetraacetyl diamine (Warwick)

Triacetin: glycerol triacetate (Cognis)

Na SKS 6: (Clariant)

Sokalan CP 5: polycarboxylate (BASF)

Turpinal 2NZ: hydroxyethanediphosphonic acid disodium salt (Cognis)

Velvetol 251 C: terephthalic acid/ethylene glycol/ PEG polyester (Rhodia)

Tinopal CBS-X: optical brightener (CIBA)

Tinosorb FD: UV absorber (CIBA)

VP 1132: silicone defoamer (Wacker)

Marlox MO 124: C₁₂₋₁₄ fatty alcohol ethoxylate/propoxylate + 2 mol EO and 4 mol PO (Condea)

Marlinat 242/90 M: C₁₂₋₁₄ fatty alcohol polyethylene glycol (2EO) ether sulfate monoisopropanolamine salt (Condea)

Edenor K 12-18: C₁₂₋₁₈ fatty acid (Cognis)

The measured viscosity values of the formulations indicated in Table 1 show that, with one exception, the preparations obtained are pseudoplastic and exhibit shear-diluting behavior.

Comparison Example

A SwissCaps gelatin ball equivalent to Examples 1 to 7 above was filled with a conventional free-flowing laundry detergent formulation. The formulation is shown in Table 2 below. Viscosity was again determined by the Brookfield method.

Table 2.

Marlox MO 124	33
Marlinat 242/90M	40
Edenor K12-18	5
Monoethanolamine	6
Polyethylene glycol 400	14
Hydroxyethanediphosphonic acid	1
Perfume	1
<i>Viscosity in mPa·s</i>	
20 r.p.m.	258
<i>Compression resistance at 23°C (in N)</i>	69.4

The compression resistance of the filled gelatin balls of Examples 1 to 7 and the Comparison Example was measured by the method described above. The results show that the stability of balls filed with non-newtonian or relatively high-viscosity liquids was greater than that of balls filled with a free-flowing product.

CLAIMS

1. A laundry detergent, dishwashing detergent or cleaner portion comprising a completely or partly water-soluble envelope in the form of a capsule, which completely surrounds a liquid-based formulation of at least one washing-, dishwashing- or cleaning-active material, with a compression resistance of > 1 N at 23°C .
5
2. A laundry detergent, dishwashing detergent or cleaner portion comprising a completely or partly water-soluble envelope in the form of a ball, which completely surrounds a liquid-based formulation of at least one washing-, dishwashing- or cleaning-active material, with a compression resistance of > 1 N at 23°C .
10
3. A laundry detergent, dishwashing detergent or cleaner portion comprising a completely or partly water-soluble envelope in the form of a bag, which completely surrounds a liquid-based formulation of at least one washing-, dishwashing- or cleaning-active material, with a compression resistance of > 1 N at 23°C .
15
4. A laundry detergent, dishwashing detergent or cleaner portion as claimed in any of claims 1 to 3, in which the compression resistance is in the range from 1 to 10^6 N, preferably in the range from 10 to 10^5 N, more preferably in the range from 10^2 to 10^4 N and most preferably in the range from 200 to 5,000 N, as measured at 23°C .
20
5. A laundry detergent, dishwashing detergent or cleaner portion as claimed in any of claims 1 to 4 comprising a completely or partly water-soluble envelope of a material from the group consisting of (optionally partly acetalized) polyvinyl alcohol, polyvinyl pyrrolidone, polyethylene oxide, gelatin, cellulose and derivatives thereof, starch and derivatives thereof, blends and composites, inorganic salts and mixtures of the materials mentioned.
25
6. A laundry detergent, dishwashing detergent or cleaner portion as claimed in any of claims 1 to 5 comprising a completely water-soluble
30

envelope from the group consisting of capsules of gelatin, preferably soft gelatin, bags of (optionally partly acetalized) polyvinyl alcohol, balls of (optionally partly acetalized) polyvinyl alcohol or gelatin, preferably soft gelatin, or an inorganic salt or a mixture of inorganic salts.

5 7. A laundry detergent, dishwashing detergent or cleaner portion as claimed in claim 5 or claim 6, in which the water-soluble envelope comprises poorly water-soluble or completely water-insoluble regions or regions which only dissolve in water at elevated temperature and readily water-soluble regions or regions which dissolve in water at low
10 temperatures.

8. A laundry detergent, dishwashing detergent or cleaner portion as claimed in claim 7, in which the poorly water-soluble or completely water-insoluble regions of the envelope or the regions which only dissolve in water at elevated temperature consist of a material which, chemically,
15 substantially corresponds to that of the readily water-soluble regions or the regions which dissolve in water at relatively low temperatures, but which has a greater layer thickness and/or a modified degree of polymerization and/or a higher degree of crosslinking and/or a higher degree of acetalization and/or a content of water-insoluble salt components and/or a
20 content of water-insoluble polymers.

9. A laundry detergent, dishwashing detergent or cleaner portion as claimed in any of claims 1 to 8, in which the completely or partly water-soluble envelope contains one or more incorporated washing-, dishwashing or cleaning-active components, more particularly components which are
25 only present in small quantities in laundry detergents, dishwashing detergents or cleaners.

10. A laundry detergent, dishwashing detergent or cleaner portion as claimed in any of claims 1 to 9, in which the liquid-based formulation of at least one washing-, dishwashing- or cleaning-active material is a low-water
30 formulation.

11. A laundry detergent, dishwashing detergent or cleaner portion as claimed in any of claims 1 to 10, in which the low-water formulation comprises a thickening system.

5 12. A laundry detergent, dishwashing detergent or cleaner portion as claimed in claim 11, in which the low-water formulation comprises a polymeric thickener and optionally other components contributing towards thickening as the thickening system.

10 13. A laundry detergent, dishwashing detergent or cleaner portion as claimed in any of claims 1 to 9, in which the liquid-based formulation of at least one washing, dishwashing- or cleaning-active material is a nonaqueous or substantially water-free formulation, preferably a formulation containing less than 5% by weight of water, more preferably a formulation containing 1 to 3% by weight of water and most preferably a formulation containing no water.

15 14. A laundry detergent, dishwashing detergent or cleaner portion as claimed in any of claims 1 to 9 and 13, in which the nonaqueous or substantially water-free formulation is a formulation containing anionic surfactant and/or nonionic surfactant.

20 15. A laundry detergent, dishwashing detergent or cleaner portion as claimed in any of claims 1 to 9, 13 and 14, in which the anionic surfactant(s) is/are selected from the group of sulfonates and sulfates and mixtures thereof and/or in which the nonionic surfactant(s) is/are selected from the group of alkoxylated alcohols, alkoxylated fatty acid alkyl esters, alkyl glycosides and mixtures thereof.

25 16. A laundry detergent, dishwashing detergent or cleaner portion as claimed in any of claims 1 to 15, in which the liquid-based formulations show non-newtonian flow behavior, preferably thixotropic or pseudoplastic flow behavior.

30 17. A laundry detergent, dishwashing detergent or cleaner portion as claimed in any of claims 1 to 16, in which the liquid-based formulations

have a low viscosity during production and thereafter undergo an increase in viscosity of at least 10%, preferably of at least 50% and more preferably of at least 100%.

18. A process for the production of a laundry detergent, dishwashing
5 detergent or cleaner portion comprising a completely or partly water-soluble envelope in the form of a capsule, ball or bag which in turn completely surrounds a liquid-based formulation of at least one washing-, dishwashing- or cleaning-active material, characterized in that it comprises the steps of

- 10 (a) initially introducing at least one liquid component of the liquid-based formulation of at least one washing-, dishwashing- or cleaning-active material and agitating it by application of a certain shear rate;
- (b) optionally adding one or more other liquid component(s) of the liquid-based formulation;
- 15 (c) optionally incorporating one or more solid component(s) of the liquid-based formulation in the liquid phase thus prepared and then optionally adding one or more other solid and/or liquid component(s) while maintaining a certain shear rate; and
- (d) optionally introducing the liquid mixture prepared in step (c)
20 immediately into the envelope and closing the envelope around the liquid-based formation.

19. A process as claimed in claim 18, in which the liquid mixture prepared in step (c) is introduced belatedly into the envelope which is then
25 closed around the liquid-based formulation.

20. A laundry washing process, more particularly a process for washing laundry in a commercially available washing machine, characterized in that it comprises the steps of

- 30 (a) introducing a laundry detergent portion as claimed in any of claims 1

- to 17 into the washing machine, more particularly into the dispensing compartment or into the washing drum;
- (b) establishing contact between the laundry detergent portion and the wash liquor through the addition of water;
 - 5 (c) establishing the required washing conditions and
 - (d) with the required conditions in place, releasing the washing-active material(s) of the laundry detergent portion into the wash liquor and bringing it/them into contact with the laundry to be washed.
- 10 21. A dishwashing process, more particularly a process for machine dishwashing in a commercially available dishwashing machine, characterized in that it comprises the steps of
- (a) introducing a dishwashing detergent portion as claimed in any of
 - 15 claims 1 to 17 into the dishwashing machine, more particularly into the dispensing compartment or into the tank;
 - (b) establishing contact between the dishwashing detergent portion and the wash liquor through the addition of water;
 - (c) establishing the required dishwashing conditions and
 - 20 (d) with the required conditions in place, releasing the dishwashing-active material(s) of the dishwashing detergent portion into the wash liquor and bringing it/them into contact with the tableware to be cleaned.
- 25 22. A cleaning process, characterized in that it comprises the steps of
- (a) introducing a cleaner portion as claimed in any of claims 1 to 17 into the cleaning liquor,
 - (b) establishing the required cleaning cleaning conditions and
 - 30 (c) with these conditions in place, releasing the cleaning-active

material(s) of the cleaner portion into the cleaning liquor and bringing it/them into contact with the item(s) to be cleaned.